



**Sílvia Luísa Soreto
Teixeira**

O EFEITO DA CADEIA POLIMÉRICA NOS PARÂMETROS DA CARACTERIZAÇÃO VÍTREA

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Física, realizada sob a orientação científica do Dr. Luís Manuel Cadillon Martins Costa, Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e co-orientação do Dr. Carlos Jorge Mariano Miranda Dias, Professor Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Lisboa.

o júri

presidente

Prof. Dr. João de Lemos Pinto
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Luís Manuel Cadillon Martins Costa
Professor Associado da Universidade de Aveiro

Prof. Dra. Maria Madalena Alves Campos de Sousa Dionísio de Andrade
Professora Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Prof. Dr. Carlos Jorge Mariano Miranda Dias
Professor Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Prof. Dr. Senentxu Lanceros Mendez
Professor Auxiliar da Escola de Ciências do Minho

agradecimentos

Quero exprimir a minha especial gratidão, à Professora Madalena Dionísio, pois foi muito prestável, cedendo o seu Laboratório e equipamento, mostrando sempre uma grande disponibilidade, para se conseguirem realizar as medidas de Espectroscopia de Relaxação Dielétrica (DRS) durante os meses de Janeiro a Setembro de 2005 e pelo incansável apoio prestado a nível científico. Também quero agradecer à Maria Teresa Viciosa (Maité), Ana Rita Brás, Celina Santos e Natália Correia, colegas de laboratório, pelo óptimo ambiente criado e também ao modo como me acolheram durante esta investigação. Faço questão em destacar a Maité, pelo acompanhamento feito durante as primeiras medições, bem como pelas interessantes discussões que ajudaram na clarificação dos fenómenos que estavam “mascarados”. Também quero destacar a Natália, pela atenção e ajuda prestada, mesmo, mesmo no final deste trabalho.

No que respeita à Universidade de Aveiro, quero agradecer ao Mestre Manuel Graça, na disponibilidade e apoio, para que se realizassem as medidas de corrente de despolarização termicamente activadas (TSDC).

Não posso deixar de agradecer aos meus Orientadores, o Professor Carlos Dias e o Professor Luís Cadillon, pela paciência que tiveram durante esta orientação, nomeadamente no início deste projecto, pois não fazia ideia do que poderia colher com a realização do mesmo. Agradeço também a compreensão dedicada neste percurso, face à pouca disponibilidade existente da minha parte, devido à acumulação deste projecto com a actividade de docência. Agradeço à minha família, ao Paulo e a todos os amigos que conseguiram compreender as minhas dificuldades e angústias durante este tempo, dando-me sempre um grande alento para as conseguir superar e nunca desistir. Para mim, foi óptimo e expresso o meu sincero agradecimento, em ter podido contar com a hospitalidade da Raquel, Almerinda e respectivas famílias, que me albergaram durante a última fase das idas à FCT-UNL de Lisboa, para finalizar o trabalho experimental, pois se assim não fosse, não o teria concluído.

Para todos os referidos um MUITÍSSIMO OBRIGADA!!!

palavras-chave

Transição vítrea; Polímeros amorfos;
Poli(metacrilato de metilo), PMMA; Poli(metacrilato de etilo), PEMA;
Poli(metacrilato de n-Butilo), PnBMA;
Dinâmica dos polímeros;
Espectroscopia de Relaxação Dielétrica; Calorimetria de Varrimento Diferencial; Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas;

resumo

Este projecto teve como principal objectivo, o estudo do comportamento dinâmico da transição vítrea, em polímeros amorfos com diferentes tamanhos da cadeia lateral. Para se alcançar este propósito, foram utilizadas técnicas de medidas de espectroscopia de relaxação dielétrica (DRS) e medidas de corrente de despolarização termicamente estimuladas (TSDC). Utilizaram-se medidas de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) somente para determinar a Temperatura de Transição Vítrea (T_g). As técnicas evidenciadas, aplicam o mesmo princípio, medição da polarização, mas em domínios diferentes. Assim, DRS mede no domínio da frequência enquanto TSDC mede no domínio do tempo. Esta inclui a temperatura como variável adicional, para acelerar o decaimento de polarização, não sendo portanto uma técnica de medida isotérmica, como verificado em DRS.

Para caracterizar os parâmetros da transição vítrea, através dos resultados obtidos por DRS, foi utilizado um método recentemente proposto, que descreve, através da sua energia de activação de Gibbs, (ΔG^*), e pela sua entropia de activação, (ΔS^*). Esta última grandeza relaciona-se com materiais que apresentam o fenómeno de cooperatividade entre as cadeias poliméricas. Deste modo, quanto maior forem os movimentos cooperativos entre as cadeias poliméricas, maior será a sua entropia de activação.

Os materiais seleccionados para esta análise, fazem parte da família dos Poli(metacrilatos de n-alquilo), designadamente o Poli(metacrilato de metilo), PMMA, o Poli(metacrilato de etilo), PEMA e o Poli(metacrilato de n-butilo), PnBMA.

keywords

Glass transition; Amorphous polymers; Poly(methyl methacrylate), PMMA; Poly(ethyl methacrylate), PnBMA; Poly(n-butyl methacrylate), PnBMA; Polymer Dynamics; Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS); Differential Scanning Calorimetry (DSC); Thermally Stimulated Discharge Currents (TSDC).

abstract

The main purpose of this project was to study the dynamic behavior present in glass transition such as amorphous polymers that differ in the size of the side chain. To achieve these purpose, techniques of measurement of the dielectric relaxation spectroscopy (DRS) and Thermally Stimulated Discharge Currents (TSDC) were used. Differential Scanning Calorimetry (DSC) was used only to measure the Glass Transition Temperature (T_g). Techniques such as DRS and TSDC apply the same principle - polarization measurement - but in different domains. DRS measures in frequency domain while TSDC measures in time domain. The former includes temperature as an additional variable to accelerate the polarization decayment, therefore TSDC is not an isothermal measurement technique unlike DRS.

To characterize the glass transition parameters through the results obtained by DRS, a method was used in which these parameters are described by the Gibbs activation energy (ΔG^*) and entropy activation (ΔS^*). The latter refers to materials that exhibit a cooperative process between polymeric chains.

Therefore, as more cooperative mobility is observed between the polymeric chains, the greater will the entropy activation will be.

To accomplish the analysis a few materials, which belong to the poly(n-alkyl methacrylates) family, were selected. The polymers studied were the Poly(methyl methacrylate), PMMA, Poly(ethyl methacrylate), PEMA and Poly(methacrylate n-butyl), PnBMA.

Índice

CAPÍTULO I.....	1
1.1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.2 – CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DOS POLI(METACRILATOS DE N-ALQUILO)	2
1.2.1 – A TRANSIÇÃO VÍTREA	6
1.3 – PROPRIEDADES DIELECTRICAS DOS POLI(METACRILATOS DE N-ALQUILO).....	10
1.3.1 – O PROCESSO GAMA.....	10
1.3.2 – O PROCESSO BETA	11
1.3.3 – O PROCESSO ALFA	12
1.3.4 – O DESDOBRAMENTO E A RELAXAÇÃO ALFA-BETA.....	13
1.3.5 – PMMA	15
1.3.6 – PEMA	16
1.3.7 – PNBMA.....	17
1.4 – TÉCNICAS DE MEDIDA	19
1.4.1 – ESPECTROSCOPIA DE RELAXAÇÃO DIELECTRICA.....	19
1.4.2 – CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO	25
1.4.3 – CORRENTE DE DESPOLARIZAÇÃO TERMICAMENTE ESTIMULADA.....	27
1.5 – MODELOS DE REPRESENTAÇÃO DE FENÓMENOS DE RELAXAÇÃO.....	28
1.6 – MODELOS FÍSICOS DE RELAXAÇÃO	30
1.6.1 – MODELO DE DEBYE.....	30
1.6.2 – MODELOS EMPÍRICOS	34
REFERÊNCIAS	38
 CAPÍTULO II.....	 42
2.1 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	42
2.1.1 – OBTENÇÃO DE FILMES.....	42
2.1.2 – METALIZAÇÃO DOS FILMES.....	44
2.2 – ESPECTROSCOPIA DE RELAXAÇÃO DIELECTRICA	46
2.2.1 – MÉTODOS DE ANÁLISE	53
2.3 – CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO.....	56
2.4 – CORRENTE DE DESPOLARIZAÇÃO TERMICAMENTE ESTIMULADA.....	57
2.4.1 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	58
REFERÊNCIAS	61
 CAPÍTULO III	 62
3.1 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	62
3.1.1 – OBTENÇÃO DE FILMES DAS AMOSTRAS	62
3.1.2 – MÉTODOS DE ANÁLISE.....	63
3.1.2.1 – Espectroscopia de Relaxação Dielectrica	63
3.1.2.2 – Calorimetria Diferencial de Varrimento	71
3.1.2.3 – Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada	71
3.1.3 – POLI(METACRILATO DE METILO) PMMA.....	71
3.1.3.1 – Espectroscopia de Relaxação Dielectrica (DRS).....	71
3.1.3.2 – Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC).....	82
3.1.3.3 – Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (TSDC)	82
3.1.4 – POLIMETACRILATO DE ETILO (PEMA)	84
3.1.4.1 – Espectroscopia de Relaxação Dielectrica (DRS).....	84
3.1.4.2 – Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC).....	90
3.1.4.3 – Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (TSDC)	91
3.1.5 – POLIMETACRILATO DE N-BUTILO (PNBMA).....	96

3.1.5.1 – Espectroscopia de Relaxação Dielétrica (DRS).....	96
3.1.5.2 – Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC).....	107
3.1.5.2 – Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (TSDC)	107
3.2 – COMPARAÇÃO DOS POLÍMEROS	111
3.2.1 – DRS.....	111
3.2.1.1 – Comportamento a baixas frequências e altas temperaturas	125
3.2.2 – TSDC	127
REFERÊNCIAS	129

CAPÍTULO IV.....131

4.1 – CONCLUSÕES	131
REFERÊNCIAS	136

Índice de Figuras

Capítulo I

FIG. I.1 – FÓRMULA DE ESTRUTURA GERAL DOS POLI(METACRILATOS DE N-ALQUILO)	3
FIG. I.2 – ALGUNS DOS ELEMENTOS DA SÉRIE DOS POLI (METACRILATOS DE N-ALQUILO) TRÊS DOS QUAIS FORAM ESTUDADOS: PMMA, PEMA E O PNBMA	3
FIG. I.3 – DINÂMICA MOLECULAR DOS GRUPOS LATERAIS E DA CADEIA PRINCIPAL EM POLÍMEROS [MANO 2004].....	5
FIG. I.4 – COMPARAÇÃO DA VARIAÇÃO DO CALOR ESPECÍFICO PARA UM POLÍMERO CRISTALINO E AMORFO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	7
FIG. I.5 – MÓDULO DA ELASTICIDADE DE UM POLÍMERO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	7
FIG. I.6 – DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g), UTILIZANDO O MÉTODO DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO (DSC)	8
FIG. I.7 – PARTE IMAGINÁRIA DA PERMITIVIDADE EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, PARA VÁRIAS COMBINAÇÕES DE TEMPERATURA E PRESSÃO, DEMONSTRANDO UMA DISTRIBUIÇÃO CONSTANTE DO PROCESSO DE RELAXAÇÃO α	13
FIG. I.8 – POSSÍVEIS CENÁRIOS DA REGIÃO DE DESDOBRAMENTO $\alpha\beta$ [GARWE 1996]	14
FIG. I.9 – DIAGRAMA DE ARRHENIUS PARA O PEMA, DA DEPENDÊNCIA DOS TEMPOS DE RELAXAÇÃO, EM QUE SÃO VISÍVEIS TRÊS REGIMES, (A), (B) E (C), RESPECTIVAMENTE [GARWE 1996].....	16
FIG. I.10 – DIAGRAMA DE ARRHENIUS, PARA O PNBMA, DO $\text{LOG}(\omega_{\text{MAX}})$ EM FUNÇÃO DO INVERSO DA TEMPERATURA, PARA O PICO MÁXIMO DE ϵ'' A QUE CORRESPONDE TAMBÉM UMA FREQUÊNCIA MÁXIMA (ω_{MAX}) [GARWE 1996].....	18
FIG. I.11 – ESQUEMA DO PRINCÍPIO BÁSICO DA ESPECTROSCOPIA DE RELAXAÇÃO DIELECTRICA.....	20
FIG. I.12 – RESPOSTA DIELECTRICA DAS PARTES REAL E IMAGINÁRIA DA PERMITIVIDADE EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA	22
FIG. I.13 – CIRCUITO ELÉCTRICO CONSIDERADO PARA MEDIR IMPEDÂNCIAS DE MATERIAIS	24
FIG. I.14 – TERMOGRAMA DE UMA AMOSTRA, ONDE É VISÍVEL A IDENTIFICAÇÃO DA T_g	26
FIG. I.15 – PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DA TÉCNICA TSDC	28
FIG. I.16 – REPRESENTAÇÃO DE UM GRÁFICO COLE-COLE, PARA UMA AMOSTRA DE PEMA À TEMPERATURA DE 55 °C.....	29
FIG. I.17 – PARTE IMAGINÁRIA DA PERMITIVIDADE VS TEMPERATURA, A UMA FREQUÊNCIA DE 104 Hz, PARA O POLI(CIS-1,4-ISOPROPENO) COM DIFERENTES VALORES DE PESO MOLECULAR [SCHONHALS 2003].....	30
FIG. I.18 – VARIAÇÃO DAS PARTES REAL E IMAGINÁRIA DA PERMITIVIDADE EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA UM PROCESSO SIMPLES, ADAPTADO DE SCHONHALS [SCHONHALS 2003B].....	32
FIG. I.19 – GRÁFICO COLE-COLE, SEGUNDO O MODELO COLE-COLE, PARA $\Delta\epsilon = 1$, $\epsilon_\infty = 1$ e $\beta = 0,5$ [SCHONHALS 2003B]	35
FIG. I.20 – GRÁFICO COLE-COLE, SEGUNDO O MODELO DE HAVRILIAK-NEGAMI, PARA $\Delta\epsilon = 1$, $\epsilon_\infty = 1$, $\beta = 0,7$ e $\gamma = 0,6$ [SCHONHALS 2003B]	36

Capítulo II

FIG. II.1 – CONTROLADOR DE TEMPERATURA	42
FIG. II.2 – ACESSÓRIOS	42
FIG. II.3 – PRENSA HIDRÁULICA	42
FIG. II.4 – SISTEMA HIDRÁULICO	42
FIG. II.5 – MOLDE QUE IRÁ SER COLOCADO SOBRE O RESPECTIVO FILME, CUJOS CÍRCULOS COLORIDOS REPRESENTAM AS SUPERFÍCIES DO FILME QUE IRÃO SER METALIZADAS	44
FIG. II.6 – METALIZADOR FISONS POLARON SG502	45
FIG. II.7 – METALIZAÇÃO A OURO DAS AMOSTRAS	46
FIG. II.8 – ANALISADOR ALPHA N	46
FIG. II.9 – CÉLULA BDS 1200, CONTENDO A AMOSTRA ENTRE OS ELÉCTRODOS (CÉLULA CAPACITIVA) E LOCALIZANDO TAMBÉM O SENSOR DE TEMPERATURA NO ELÉCTRODO INFERIOR [WIN DETA 3.3 1998]	47
FIG. II.10 – COLOCAÇÃO DA AMOSTRA ENTRE OS ELÉCTRODOS DE OURO, CONTIDOS NA CÉLULA BDS 1200	47
FIG. II.11 – CRIOSTATO BDS1100	48
FIG. II.12 – ESQUEMA DA LIGAÇÃO DOS CABOS BNC ENTRE A CÉLULA BDS 1200 E O ANALISADOR ALPHA N	48
[QUATRO CRYOSYSTEM 1998].....	48
FIG. II.13 – CONTROLADOR DE TEMPERATURA QUATRO	49
FIG. II.14 – ESQUEMA DA CONEXÃO DO CONTROLADOR DE TEMPERATURA QUATRO AOS RESTANTES MÓDULOS [QUATRO CRYOSYSTEM 1998]	50
FIG. II.15 – DEWAR DE AZOTO LÍQUIDO	50
FIG. II.16 – ESQUEMA DO PROCESSO DE RECOLHA DE DADOS, POR DRS	52
FIG. II.17 – RELAÇÃO DOS PARÂMETROS DE FORMA COM AS CURVAS DA PARTE REAL E IMAGINÁRIA DA PERMITIVIDADE [HAVRILIAK 1997].....	54
FIG. II.18 – PARTE IMAGINÁRIA DA PERMITIVIDADE AJUSTADA, NO MÉTODO DOS ISOTÉRMICOS, UTILIZANDO O SOFTWARE WINFIT, PARA O PNBMA, A $T=30^\circ\text{C}$	55
FIG. II.19 – PARTE REAL DA PERMITIVIDADE AJUSTADA, NO MÉTODO DOS ISOTÉRMICOS, UTILIZANDO O SOFTWARE WINFIT, PARA O PNBMA, A $T=30^\circ\text{C}$	55

FIG. II.20 – EQUIPAMENTO DSC131 [DSC131 1999]	56
FIG. II.21 – ESQUEMA EM CORTE DO DSC131 [DSC131 1999]	56
FIG. II.22 – EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA MEDIR CORRENTES TERMICAMENTE ESTIMULADAS, TSDC	59

Capítulo III

FIG. III.1 – PARTE REAL DA PERMITIVIDADE DO PMMA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, NO INTERVALO DE TEMPERATURAS DE -50 °C A 160 °C (MÉTODO 1). SELECÇÃO DE TEMPERATURAS DIFERINDO 5 °C ENTRE CADA MEDIDA.....	72
FIG. III.2 – PARTE IMAGINÁRIA DA PERMITIVIDADE DO PMMA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, NO INTERVALO DE TEMPERATURAS DE -50 °C A 160 °C (MÉTODO 1). SELECÇÃO DE TEMPERATURAS DIFERINDO 5 °C ENTRE CADA MEDIDA....	73
FIG. III.3 – PARTE IMAGINÁRIA DA PERMITIVIDADE DO PMMA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, PARA AS TEMPERATURAS T= -35 °C, T= -20 °C, T= 20 °C, T= 60 °C, T= 80 °C, T= 100 °C, T= 110 °C, T= 115 °C, T= 120 °C T= 140 °C (MÉTODO 1)...	73
FIG. III.4 – PARTE IMAGINÁRIA DA PERMITIVIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, A F=1 kHz, PARA O PMMA.....	74
FIG. III.5 – DEPENDÊNCIA DA FREQUÊNCIA DE RELAXAÇÃO COM O INVERSO DA TEMPERATURA, PARA O PMMA (MÉTODO 1) ...	75
FIG. III.6 – VARIAÇÃO DE $\Delta\epsilon$ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA O PMMA (MÉTODO 1)	77
FIG. III.7 – VARIAÇÃO DO PARÂMETRO DE FORMA α_p EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA O PMMA (MÉTODO 1)	78
FIG. III.8 – CURVAS DA PARTE REAL DA PERMITIVIDADE DO PMMA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, NO INTERVALO DE TEMPERATURAS DE -50 A 160 °C, E RESPECTIVA AMPLIAÇÃO DA ZONA DE FREQUÊNCIAS COMPREENDIDAS ENTRE 10^3 E 10^8 Hz (MÉTODO 2), PARA T' = 115 °C	79
FIG. III.9 – CURVAS DA PERDA DIELECTRICA (ϵ'') DO PMMA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA E AMPLIAÇÃO PARA FREQUÊNCIAS COMPREENDIDAS ENTRE 10^5 E 10^8 , NO INTERVALO DE TEMPERATURAS DE -50 A 160 °C (MÉTODO 2), PARA T' = 115 °C	80
FIG. III.10 – ALGUMAS CURVAS DA PARTE IMAGINÁRIA DA PERMITIVIDADE DO PMMA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, PARA AS TEMPERATURAS T= -35 °C, T= 60 °C, T= 80 °C, T= 110 °C, T= 115 °C, T= 120 °C, T= 140 °C (MÉTODO 2), PARA T' = 115 °C	81
FIG. III.11 – TERMOGRAMA, DO FILME DO PMMA, COM TAXA DE AQUECIMENTO DE 10 °C/MIN	82
FIG. III.12 – GRÁFICO DOS VALORES DA CORRENTE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA O PMMA, PARA T _p = 400 K	83
FIG. III.13 – COMPARAÇÃO DOS MEDIDAS REALIZADAS POR DRS PARA F= 100 MHz E PARA TSDC, PARA O PMMA	83
FIG. III.14 – PARTE REAL DA PERMITIVIDADE (ϵ') DO PEMA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, NO INTERVALO DE TEMPERATURAS DE -80 A 140 °C, (MÉTODO 1). SELECÇÃO DE TEMPERATURAS DIFERINDO 5 °C ENTRE CADA MEDIDA.....	84
FIG. III.15 – PERDA DIELECTRICA (ϵ'') DO PEMA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA E RESPECTIVA AMPLIAÇÃO PARA O INTERVALO DE FREQUÊNCIAS COMPREENDIDO ENTRE 10^{-1} A 10^6 Hz., NO INTERVALO DE TEMPERATURAS DE -80 A 140 °C (MÉTODO 1). SELECÇÃO DE TEMPERATURAS DIFERINDO 5 °C ENTRE CADA MEDIDA	85
FIG. III.16 – PARTE IMAGINÁRIA DA PERMITIVIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA UMA F = 1 kHz, PARA O PEMA	85
FIG. III.17 – DEPENDÊNCIA DA FREQUÊNCIA DE RELAXAÇÃO COM O INVERSO DA TEMPERATURA, PARA O PEMA (MÉTODO 1) ..	86
FIG. III.18 – VARIAÇÃO DE $\Delta\epsilon$ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA O PEMA (MÉTODO 1)	88
FIG. III.19 – VARIAÇÃO DE α_{HN} EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA O PEMA (MÉTODO 1)	89
FIG. III.20 – CURVAS DA PARTE REAL DA PERMITIVIDADE (ϵ') DO PEMA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, NO INTERVALO DE TEMPERATURAS DE -80 A 140 °C (MÉTODO 2), PARA T' = 336 K	89
FIG. III.21 – CURVAS DA PERDA DIELECTRICA (ϵ'') DO PEMA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA E AMPLIAÇÃO PARA O INTERVALO DE TEMPERATURAS DE -80 A 100 °C (MÉTODO 2), PARA T' = 336 K	90
FIG. III.22 – TERMOGRAMA, DO FILME DE PEMA, COM TAXA DE AQUECIMENTO DE 10 °C/MIN	91
FIG. III.23 – VARIAÇÃO DA CORRENTE DE DESPOLARIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, COM T _p ABAIXO DA T _g , PARA O PEMA	92
FIG. III.24 – VARIAÇÃO DA CORRENTE DE DESPOLARIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, COM T _p ACIMA DA T _g , PARA O PEMA	93
FIG. III.25 – COMPARAÇÃO DOS VALORES DA CORRENTE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA T _p ABAIXO/ACIMA 25 K DA T _g , SENDO T _g \cong 344 K PARA O PEMA. OS PONTOS A AZUL CORRESPONDEM A T _p = 319 K E OS PONTOS A VERMELHO CORRESPONDEM A T _p = 369 K	94
FIG. III.26 – COMPARAÇÃO DAS MEDIDAS REALIZADAS POR DRS PARA F=100 MHz E TSDC A T _p = 369 K, PARA O PEMA. REPRESENTAÇÃO ATRAVÉS DE PONTOS VAZIOS CORRESPONDE A MEDIDAS DE DRS E REPRESENTAÇÃO COMPACTA CORRESPONDE A MEDIDAS DE TSDC	95
FIG. III.27 – PARTE REAL DA PERMITIVIDADE DO PNBMA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, NO INTERVALO DE TEMPERATURAS DE -85 A 100 °C (MÉTODO 1). SELECÇÃO DE TEMPERATURAS DIFERINDO 5 °C ENTRE CADA MEDIDA.....	96
FIG. III.28 – PERDA DIELECTRICA (ϵ'') DO PNBMA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, NO INTERVALO DE TEMPERATURAS DE -85 A 100 °C, (MÉTODO 1). SELECÇÃO DE TEMPERATURAS DIFERINDO 5 °C ENTRE CADA MEDIDA	97
FIG. III.29 – PARTE IMAGINÁRIA DA PERMITIVIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, A F=1 kHz PARA O PNBMA	97
FIG. III.30 – DEPENDÊNCIA DA FREQUÊNCIA DE RELAXAÇÃO COM O INVERSO DA TEMPERATURA, EVIDENCIANDO O PROCESSO $\alpha\beta$, PARA O PNBMA (MÉTODO 1)	98

FIG. III.31 – VARIAÇÃO DE $\Delta\epsilon$ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA O PNBMA (MÉTODO 1).....	100
FIG. III.32 – VARIAÇÃO DE α_{HN} EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, EVIDENCIANDO O PROCESSO $\alpha\beta$ PARA O PNBMA (MÉTODO 1)	101
FIG. III.33 – DEPENDÊNCIA DA FREQUÊNCIA DE RELAXAÇÃO COM O INVERSO DA TEMPERATURA, EVIDENCIANDO OS PROCESSOS α E β DISTINTOS, PARA O PNBMA (MÉTODO 1).....	102
FIG. III.34 – PARTE REAL DA PERMITIVIDADE DO PNBMA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, NO INTERVALO DE TEMPERATURAS DE -85 A 100°C (MÉTODO 2), PARA $T^* = 24^\circ\text{C}$	103
FIG. III.35 – PARTE IMAGINÁRIA DA PERMITIVIDADE EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, NO INTERVALO DE TEMPERATURAS DE 85 A 100 °C, DO PNBMA (MÉTODO 2), PARA $T^* = 24^\circ\text{C}$	104
FIG. III.36 – GRÁFICO DE ARRHENIUS, COMPARANDO OS DOIS MÉTODOS, PARA O PNBMA. OS PONTOS A VERMELHO REPRESENTAM O AJUSTE SEGUNDO O MÉTODO 2 E OS PONTOS A AZUL REPRESENTAM O AJUSTE ATRAVÉS DO MÉTODO 1	104
FIG. III.37 – GRÁFICO DA FORÇA DIELECTRICA, $\Delta\epsilon$ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, COMPARANDO OS DOIS MÉTODOS, PARA O PNBMA. OS PONTOS A VAZIO VERMELHOS REPRESENTAM VALORES DE $\Delta\epsilon$ SEGUNDO O MÉTODO 2 E OS PONTOS A CHEIO AZUIS REPRESENTAM VALORES DE $\Delta\epsilon$ ATRAVÉS DO MÉTODO 1	105
FIG. III.38 – GRÁFICO DO PARÂMETRO DE FORMA α_{HN} EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, COMPARANDO OS DOIS MÉTODOS, PARA O PNBMA. OS PONTOS A VAZIO VERMELHOS REPRESENTAM VALORES DE α_{HN} SEGUNDO O MÉTODO 2 E OS PONTOS A CHEIO AZUIS REPRESENTAM VALORES DE α_{HN} ATRAVÉS DO MÉTODO 1	106
FIG. III.39 – TERMOGRAMA DO FILME DE PNBMA COM UMA TAXA DE AQUECIMENTO DE 10°C/MIN	107
FIG. III.40 – GRÁFICO DOS VALORES DA CORRENTE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA O PNBMA ($E = 1,5 \times 10^6 \text{ V/m}$), A $T_p = 313 \text{ K}$	108
FIG. III.41 – GRÁFICO DOS VALORES DA CORRENTE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA O PNBMA ($E = 3,0 \times 10^6 \text{ V/m}$), A $T_p = 323 \text{ K}$	109
FIG. III.42 – GRÁFICO DA COMPARAÇÃO DOS VALORES DA CORRENTE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA O PNBMA, EM QUE A REPRESENTAÇÃO ATRAVÉS DE PONTOS A AZUL É PARA UMA INTENSIDADE DE CAMPO ELÉCTRICO DE $E = 1,5 \times 10^6 \text{ V/m}$ E A REPRESENTAÇÃO A PONTOS A VERMELHO PARA $E = 3,0 \times 10^6 \text{ V/m}$, A T_p MUITO PRÓXIMAS.....	110
FIG. III.43 – COMPARAÇÃO DAS MEDIDAS REALIZADAS POR DRS PARA $f = 100 \text{ MHz}$ E TSDC, PARA O PNBMA. A REPRESENTAÇÃO ATRAVÉS DE PONTOS VAZIOS CORRESPONDE A MEDIDAS DE DRS E REPRESENTAÇÃO COMPACTA CORRESPONDE A MEDIDAS DE TSDC PARA UM CAMPO APLICADO DE INTENSIDADE DE $3.0 \times 10^6 \text{ V/m}$ E $T_p = 323 \text{ K}$	111
FIG. III.44 – MAPA DE RELAXAÇÃO PARA TODOS OS PROCESSOS PRESENTES NO PMMA, PEMA E PNBMA, EM QUE OS SÍMBOLOS EM ABERTO REPRESENTAM O PROCESSO DE RELAXAÇÃO γ , SÍMBOLOS CRUZADOS REPRESENTAM O PROCESSO DE RELAXAÇÃO β , SÍMBOLOS FECHADOS REPRESENTAM O PROCESSO DE RELAXAÇÃO α E SÍMBOLOS FECHADOS DE MENOR TAMANHO REPRESENTAM O PROCESSO DE RELAXAÇÃO $\alpha\beta$	112
FIG. III.45 – CENÁRIO DO TIPO B, COM UM PERCURSOR LOCALMENTE COORDENATIVO, CARACTERÍSTICO DO PMMA E PEMA	113
FIG. III.46 – CENÁRIO DO TIPO CONVENCIONAL, CARACTERÍSTICO DO PNBMA	113
FIG. III.47 – DIAGRAMAS ESQUEMÁTICOS DO P2MCHMA, P3MCHMA E P4MCHMA [DOMÍNGUEZ-ESPINOZA 2005]	115
FIG. III.48 – GRÁFICO QUE TRADUZ A FORÇA DE RELAXAÇÃO PARA O PROCESSO DE RELAXAÇÃO GAMA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA O PMMA, PEMA E PNBMA.....	115
FIG. III.49 – GRÁFICO QUE TRADUZ O VALOR DO PARÂMETRO DE FORMA α , PARA O PROCESSO DE RELAXAÇÃO GAMA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA O PMMA, PEMA E PNBMA	116
FIG. III.50 – GRÁFICO QUE TRADUZ A FORÇA DE RELAXAÇÃO PARA O PROCESSO DE RELAXAÇÃO BETA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA O PMMA, PEMA E PNBMA.....	118
FIG. III.51 – GRÁFICO QUE TRADUZ O VALOR DO PARÂMETRO DE FORMA α_{HN} , PARA O PROCESSO DE RELAXAÇÃO BETA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA O PMMA, PEMA E PNBMA	119
FIG. III.52 – GRÁFICO QUE TRADUZ A FORÇA DE RELAXAÇÃO PARA O PROCESSO DE RELAXAÇÃO ALFA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA O PMMA, PEMA E PNBMA.....	121
FIG. III.53 – GRÁFICO QUE TRADUZ O VALOR DO PARÂMETRO DE FORMA α_{HN} , PARA O PROCESSO DE RELAXAÇÃO α EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA O PMMA, PEMA E PNBMA	122
FIG. III.54 – GRÁFICO QUE TRADUZ A FORÇA DE RELAXAÇÃO PARA O PROCESSO DE RELAXAÇÃO ALFABETA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA O PMMA, PEMA E PNBMA.....	122
FIG. III.55 – GRÁFICO QUE TRADUZ OS VALORES DOS PARÂMETRO DE FORMA α_{HN} E β_{HN} PARA O PROCESSO DE RELAXAÇÃO ALFABETA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA O PMMA, PEMA E PNBMA. EM QUE OS SÍMBOLOS EM ABERTO REPRESENTAM O PARÂMETRO DE FORMA α_{HN} E OS SÍMBOLOS FECHADOS REPRESENTAM O PARÂMETRO DE FORMA β_{HN}	123
FIG. III.56 – GRÁFICO QUE ILUSTRA CURVAS NORMALIZADAS DE PERMITIVIDADE, PARA O PMMA, PEMA E PNBMA, PARA UMA TEMPERATURA DE REFERÊNCIA, $T_g + 10^\circ\text{C}$; FOI AINDA INCLUÍDA A CURVA PARA O PNBMA A 70°C	124
FIG. III.57 – GRÁFICO QUE ILUSTRA CURVAS DA PARTE REAL DA PERMITIVIDADE, PARA TEMPERATURA CORRESPONDENTE À ÚLTIMA MEDIDA EFECTUADA PARA O PMMA ($T = 160^\circ\text{C}$), PEMA ($T = 140^\circ\text{C}$) E PNBMA ($T = 100^\circ\text{C}$)	125
FIG. III.58 – PARTE REAL DA PERMITIVIDADE DE HPC+E7 EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, NUM INTERVALO DE TEMPERATURAS ENTRE 213 A 373 K, EVIDENCIANDO O EFEITO MAXWELL-WAGNER [VICIOSA 2002].....	127

FIG. III.59 – GRÁFICO DOS VALORES DA CORRENTE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA OS TRÊS POLÍMEROS EM ESTUDO:
 PMMA ($E = 1,0 \times 10^6$ V/M), A $T_p = 399$ K (PONTOS AZUIS), PEMA ($E = 1,0 \times 10^6$ V/M), A $T_p = 370$ K (PONTOS VERMELHOS)
 E PNBMA ($E = 3,0 \times 10^6$ V/M), A $T_p = 323$ K (PONTOS PRETOS)..... 127

Capítulo IV

FIG. IV.1 – ATRIBUIÇÃO DOS PROCESSOS DE RELAXAÇÃO DIELECTRICA, ADAPTADO DE ATVARS ET AL [ATVARS 1999] 134

Índice de Tabelas

Capítulo I

TABELA I.1 – PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS POLI(METACRILATOS DE N-ALQUILO) [McCRUM 1967].....	4
TABELA I.2 – COMPILAÇÃO DOS DIFERENTES MODELOS NO DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA [SCHONHALS E KREMER 2003B].....	37

Capítulo II

TABELA II.1 – FICHEIRO DE DADOS	52
TABELA II.2 – CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS DE CADA POLÍMERO A ANALISAR E VALORES DE TENSÃO E TEMPERATURA DE POLARIZAÇÃO APLICADOS DURANTE AS MEDIDAS EFECTUADAS.....	60

Capítulo III

TABELA III.1 – RESUMO DO PROCEDIMENTO EFECTUADA NA PRODUÇÃO DOS FILMES E SUAS CARACTERÍSTICAS	62
TABELA III.2 – APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS, PARA PROCESSOS DO PMMA COM COMPORTAMENTO LINEAR DE TEMPOS DE RELAXAÇÃO, PARA O PMMA, SEGUNDO O MÉTODO 1	76
TABELA III.3 – PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DOS PROCESSOS α DO PMMA ATRAVÉS DO AJUSTE OBEDECENDO À EQUAÇÃO VFTH	77
TABELA III.4 – APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS, PARA PROCESSOS DO PEMA COM COMPORTAMENTO LINEAR DE TEMPOS DE RELAXAÇÃO, SEGUNDO O MÉTODO 1.....	86
TABELA III.5 – PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DOS PROCESSOS α E $\alpha\beta$ ATRAVÉS DO AJUSTE OBEDECENDO À EQUAÇÃO VFTH, PARA O PEMA (MÉTODO 1)	87
TABELA III.6 – APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS, PARA PROCESSOS DO PNBMA COM COMPORTAMENTO LINEAR DE TEMPOS DE RELAXAÇÃO, SEGUNDO O MÉTODO 1.....	98
TABELA III.7 – PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DOS PROCESSOS α E $\alpha\beta$ ATRAVÉS DO AJUSTE OBEDECENDO À EQUAÇÃO VFTH.....	100
TABELA III.8 – APRESENTAÇÃO DA COMPARAÇÃO DO TRATAMENTO DOS RESULTADOS PARA OS PROCESSO DE RELAXAÇÃO QUE VARIEM SEGUNDO ARRHENIUS, PARA OS DOIS MÉTODOS EM ESTUDO	105
TABELA III.9 – COMPARAÇÃO DOS VALORES OBTIDOS DE E_a E f_0 PARA O PROCESSO γ , PARA O PMMA, PEMA E PNBMA.....	114
TABELA III.10 – COMPARAÇÃO DOS VALORES OBTIDOS DE E_a E f_0 PARA O PROCESSO β , PARA O PMMA, PEMA E PNBMA.....	117
TABELA III.11 – COMPARAÇÃO DOS VALORES OBTIDOS DE E_a E m DO PROCESSO α , PARA O PMMA, PEMA E PNBMA.....	120
TABELA III.12 – CARACTERIZAÇÃO DA E_a E f_0 DOS PROCESSOS MWS, COM COMPORTAMENTO LINEAR DE FREQUÊNCIA DE RELAXAÇÃO EM FUNÇÃO DO INVERSO DA TEMPERATURA, PARA O PMMA, PEMA E PNBMA	126

Capítulo IV

TABELA IV.1 – COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA O MÉTODO 1 E OS REFERIDOS NA LITERATURA	133
--	-----

Lista de abreviaturas e símbolos

DRS	Espectroscopia de relaxação dielétrica
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
TSDC	Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada
VFTH	Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse
WLW	Williams-Landel-Ferry
MWS	Maxwell-Wagner-Sillars
T	temperatura
T _p	temperatura de polarização
T _g	temperatura de transição vítrea
T _{pre}	temperatura de prensagem
T'	temperatura padrão (Método 2)
T ₀	temperatura de Vogel
T _{ref}	temperatura de referência de acordo com a equação WLF
t _p	tempo de polarização
ΔG^*	energia de Gibbs de activação
ΔH^*	entalpia de activação
ΔS^*	entropia de activação
E_a	energia de activação
$E_a(T)$	energia de activação à temperatura T
m	índice de fragilidade
R	constante dos gases perfeitos
k_B	constante de Boltzmann
h	constante de Planck

N_A	número de Avogadro
α_{HN}	parâmetro que caracteriza a largura da distribuição dos tempos de relaxação (Havriliak-Negami)
β_{HN}	parâmetro que caracteriza a assimetria da distribuição de tempos de relaxação (Havriliak-Negami)
$\Delta\epsilon$	força de relaxação
ϵ_0	permitividade do vácuo
ϵ_s	constante dielétrica limite a baixas frequências (constante dielétrica estática)
ϵ_∞	constante dielétrica limite a altas frequências
ϵ^*	permitividade complexa
ϵ''	parte imaginária da permitividade complexa
ϵ'	parte real da permitividade complexa
τ	tempo de relaxação
τ_0	factor pré-exponencial
ν	frequência de relaxação
f_0	frequência de relaxação limite a altas frequências
f_p ou f_{\max}	frequência correspondente ao pico máximo da parte imaginária da permitividade
f'_p	frequência "deslocada" (Método 2)
ω_p	frequência angular correspondente ao pico parte imaginária da permitividade
C_1 e C_2	parâmetros de WLF
E	intensidade do campo eléctrico
C	capacidade de um condensador
C_0	capacidade de um condensador preenchido por vácuo
σ	densidade de carga
P	intensidade da polarização
D	intensidade do deslocamento dielétrico

$Z^*(\omega)$ impedância complexa

$J^*(\omega)$ densidade de corrente complexa

Capítulo I

1.1 – Introdução

Com a finalidade de caracterizar os parâmetros da transição vítrea em polímeros amorfos, com diferente tamanho de cadeias laterais, procedeu-se ao estudo dos resultados obtidos nas medidas, utilizando as técnicas de Espectroscopia de Relaxação Dielétrica (DRS), de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) e de Medidas de Corrente de Despolarização Termoestimuladas (TSDC). Os polímeros seleccionados fazem parte da família dos poli(metacrilatos de n-alquilo) e são o poli(metacrilato de metilo), PMMA, o poli(metacrilato de etilo), PEMA e poli(metacrilato de butilo), PnBMA, respectivamente.

A inovação presente neste projecto é a utilização de um método bastante recente que efectua o tratamento dos resultados provenientes da técnica de DRS, através de um método proposto que descreve os parâmetros da transição vítrea, tendo em conta os valores das energias de activação de Gibbs (ΔG^*) e entropia de activação (ΔS^*). A entropia de activação está relacionada com o movimento cooperativo entre as cadeias poliméricas, variando de uma forma proporcional. Assim sendo, quando ΔS^* toma um valor nulo, não existem mobilidades cooperativas entre as cadeias poliméricas, caracterizando de um modo mais simples os parâmetros dos processos de relaxação dielétrica presentes durante a transição vítrea.

As técnicas de DRS e TSDC, permitem caracterizar um material, diferindo no entanto nos domínios de medição: DRS mede no domínio da frequência e TSDC no domínio do tempo. No presente trabalho, a primeira técnica foi utilizada numa gama de frequências entre 10^{-1} e 10^6 Hz, para um conjunto de temperaturas compreendido entre -85 e 160 °C. Assim, de acordo com estas duas técnicas atingem-se os mesmos objectivos, podendo inferir os resultados obtidos e posteriormente compará-los. A técnica de DSC foi utilizada somente na indicação da temperatura de transição vítrea, T_g , para cada polímero estudado. Com TSDC podemos confirmar o valor de obtido de T_g pela técnica referida anteriormente.

A apresentação desta dissertação está organizada em quatro capítulos. Neste capítulo introdutório são revistas as propriedades físicas e químicas, incluindo as propriedades

dieléctricas dos polímeros estudados. Segue-se uma descrição das características dos processos de relaxação dieléctrica. Neste capítulo ainda são abordadas as técnicas utilizadas durante realização experimental: DRS, DSC e TSDC.

O Capítulo II descreve a parte experimental, nomeadamente a preparação das amostras dos polímeros a analisar e a descrição pormenorizada do procedimento experimental para cada técnica de medida utilizada.

No Capítulo III é feita uma apresentação e em simultâneo uma discussão dos resultados obtidos nas técnicas de Espectroscopia de Relaxação Dieléctrica, Calorimetria de Varrimento Diferencial e Medidas de Corrente de Despolarização Termicamente Estimuladas. Esta apresentação e discussão é efectuada polímero a polímero, segundo a ordem PMMA, PEMA e PnBMA.

O último capítulo é reservado para apurar o cumprimento do objectivo proposto para este trabalho, onde é apresentada uma síntese dos resultados e respectivas conclusões.

1.2 – Características físicas e químicas dos poli(metacrilatos de n-alquilo)

Os polímeros são macromoléculas constituídas por pequenas unidades estruturais, ligadas quimicamente, designadas monómeros. A formação do polímero pode resultar de um mecanismo de adição ou condensação das unidades estruturais, daí o nome atribuído ser o nome do monómero antecedido pelo prefixo poli.

As propriedades dos materiais poliméricos para além de dependerem da sua estrutura química, dependem também de alguns factores, tais como a posição relativa dos diferentes segmentos ao longo da cadeia polimérica, da mobilidade à escala molecular e ainda das condições de pressão e temperatura a que estão sujeitos.

Sob arrefecimento, a partir do líquido viscoso há polímeros que cristalizam apresentando regiões com ordem tridimensional, caso do polietileno e polioxietileno, e outros que retêm a desordem do estado de líquido viscoso, originando um material amorfo. As regiões amorfas estão igualmente presentes em polímeros cristalinos, daí definir-se o grau de cristalinidade.

Fazem parte dos polímeros amorfos os poli(metacrilatos de n-alquilo), que são objecto de estudo neste projecto. Estes apresentam fórmula geral $(CH_2 - C(CH_3)(COOR))$ e estrutura de acordo com a figura I.1.

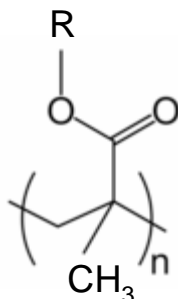
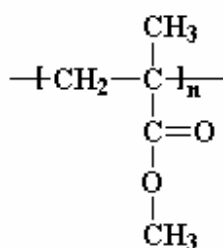


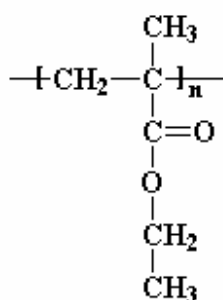
Fig. I.1 – Fórmula de estrutura geral dos poli(metacrilatos de n-alquilo)



Poly (metacrilato
de metilo)

PMMA

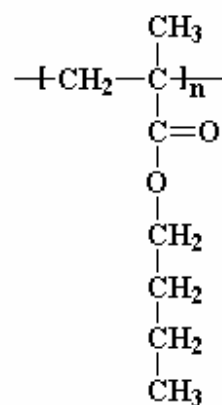
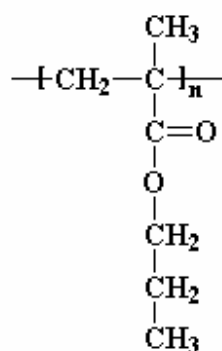
Tg= 100-120 °C



Poly (metacrilato
de etilo)

PEMA

Tg= 65 °C



Poly (metacrilato de
n-butilo)

PnBMA

Tg= 20-55 °C

Fig. I.2 – Alguns dos elementos da série dos poli (metacrilatos de n-alquilo) três dos quais foram estudados: PMMA, PEMA e o PnBMA

Estes polímeros são conhecidos desde 1877, quando Fittig conseguiu polimerizar o metacrilato de etilo (PEMA i.e. $R = CH_2 - CH_3$) [McCrum 1967]. O estudo das propriedades físicas foi anterior à sua produção comercial que se iniciou em 1931, com o polimetacrilato de

metilo (PMMA). Verifica-se que o arranjo espacial dos grupos éster e alquilo ao longo da cadeia principal, influenciam a temperatura de transição vítrea. O arranjo espacial destes grupos pode ser alternado relativamente a um plano que contem a cadeia principal, designando-se o material por sindiotático, aleatório, caso atático, e quando todos os grupos laterais se encontram dispostos para o mesmo lado do plano de referência, o material diz-se isotático.

A Tabela I.1, retirada de uma publicação feita por McCrum *et al* [McCrum 1967] dá a conhecer algumas propriedades, tanto físicas como químicas dos poli(metacrilatos de *n*-alquilo), excepto quando é assinalada outra referência. Nesta tabela foram incluídas informações de algumas propriedades do PMMA e PnBMA (atático, isotático e sindiotático).

Tabela I.1 – Propriedades físicas e químicas dos poli(metacrilatos de *n*-alquilo) [McCrum 1967]

Polímeros	Grupo alquilo, R	$\rho / \text{g.cm}^{-3}$ ($T = 25^\circ \text{C}$)	$T_g / ^\circ \text{C}$	Peso Molar, M_w
PMMA	-CH ₃	≈ 1.170	105; 114 ^[1]	<100000 ^[1]
PMMA(a)			123 ^[2] ; 104 ^[3]	111100 ^[2]
PMMA (i)			59,5 ^[2] ; 54 ^[3]	168200 ^[2]
PMMA (s)			131 ^[2] ; 119 ^[3]	177600 ^[2]
PEMA	-CH ₂ CH ₃	1.12	65; 66 ^[1]	340000 ^[1]
PnBMA	-(CH ₂) ₃ CH ₃	1.053	20; 27 ^[1]	320000 ^[1]
PnBMA(a)			20 ^[4]	
PnBMA(i)			53 ^[5]	200000 ^[5]
PnBMA(s)			55 ^[6]	

(s)– sindiotático; (a)– atático; (i)– isotático;

^[1]- [Dionísio 1994]; ^[2]- [Jasse 1999]; ^[3]- [Obara 1968]; ^[4]- [Aldrich 2006]; ^[5]- [Polyscience 2006];

^[6]- [Patterson 1990]

A dinâmica molecular dos compostos poliméricos envolve o estudo dos processos de relaxação presentes os quais se podem classificar em vítreos e sub-vítreos. Estes processos

caracterizam-se pela maior ou menor mobilidade dos grupos constituintes da cadeia polimérica, bem como pelas suas inter-relações com as cadeias vizinhas.

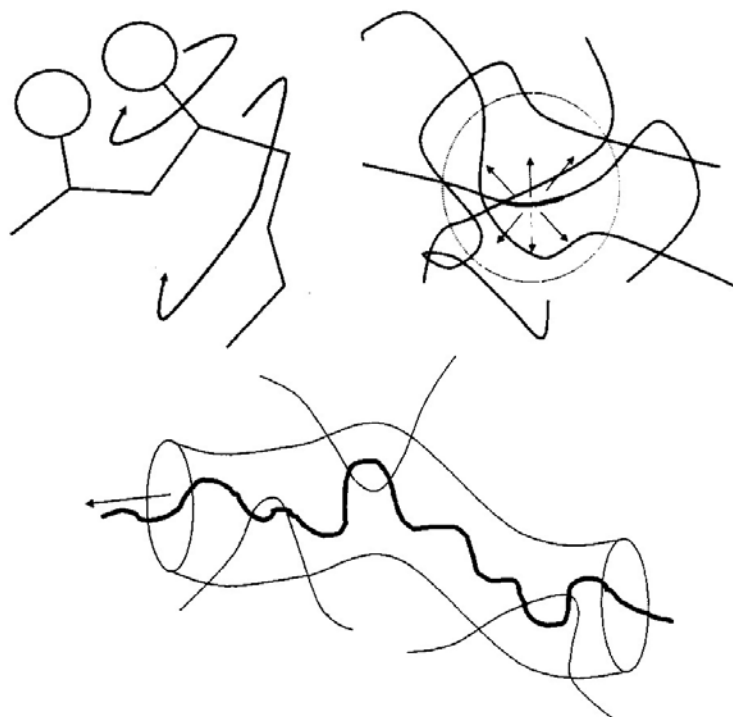


Fig. I.3 – Dinâmica molecular dos grupos laterais e da cadeia principal em polímeros [Mano 2004]

Assim, os movimentos do tipo rotações simples em torno de ligações simples associados a uma mobilidade local dentro da cadeia designam-se por processos de relaxação sub-vítreos ou secundários. Na hipótese de coexistirem mais do que um processo de relaxação deste tipo é costume designá-los pelas letras β, γ, δ sendo a letra indicativa da ordem com que surgem na escala de temperatura à medida que se arrefece o polímero.

Por outro lado, quando a mobilidade envolve movimentos da cadeia principal e das suas vizinhanças tendo, por isso, um carácter cooperativo a nível molecular, estamos na presença de um processo de relaxação principal, normalmente designado por processo de relaxação α . Este processo de relaxação está associado ao fenómeno da transição vítrea, que irá ser descrito mais à frente e cuja compreensão molecular ainda não está completamente entendida na área da Física da Matéria Condensada [Anderson 1995 e Angell 1995].

Se a origem molecular do processo de relaxação α é atribuída aos movimentos microbrownianos da cadeia principal, já nos processos de relaxação secundários, como no processo β , a sua origem nos poli(metacrilatos de n-alquilo) é devida à rotação do grupo éster lateral (-COOR). A liberdade rotacional deste grupo é diminuída, pelo átomo que estabelece a ligação do grupo à cadeia principal, neste caso um átomo de carbono, relativamente a outros polímeros onde a ligação é assegurada por um átomo de oxigénio (e.g. poli(acetato de vinilo)) tal como é revelado pela grande diferença das temperaturas onde são detectadas as relaxações secundárias. A presença do grupo metilo, que se encontra ligado à cadeia principal do lado oposto do grupo éster também é responsável por uma maior restrição na rotação do grupo (-COOR).

Observa-se também, que o espectro de relaxação β é extremamente largo devido a uma grande variedade de ambientes (heterogeneidade estrutural) da unidade que relaxa, cada um dos quais com a sua barreira de activação.

O modo como os tempos de relaxação de cada um destes processos varia com a temperatura pode ser descrito por um comportamento tipo Arrheniano, VFTH (Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse) ou ainda WLF (Williams-Landel-Ferry), conforme será explicado mais à frente.

1.2.1 – A Transição Vítrea

Um polímero que se encontra no estado líquido viscoso ao ser arrefecido pode apresentar formação de regiões cristalinas que correspondem a um estado de equilíbrio. Nestas regiões denominadas cristalites, as cadeias poliméricas dispõem-se de uma forma ordenada e cristalina. Noutras regiões, no entanto, o líquido não transita de fase e solidifica, retendo a desordem original; este estado sólido é designado por estado vítreo (estado de não equilíbrio).

As fracções volúmicas do polímero, no estado vítreo e cristalino, no final dependem do tipo de polímero, da sua massa molecular bem como da dinâmica do arrefecimento. Na verdade, a formação do estado vítreo torna-se mais provável se o arrefecimento for rápido e não existir tempo suficiente para as moléculas se organizarem, no sentido de se formarem cristais.

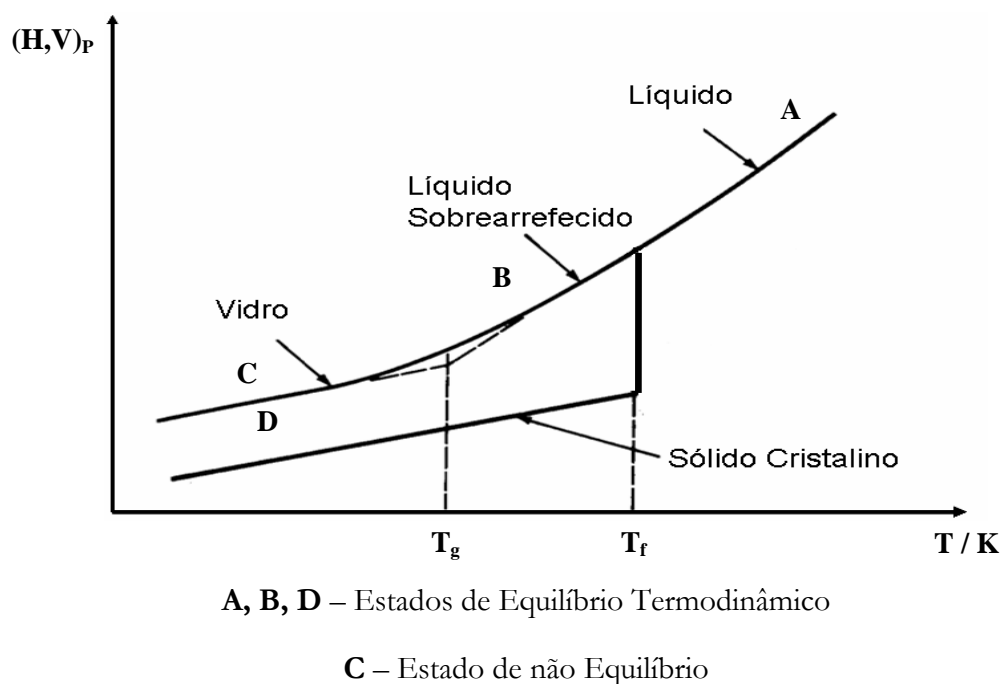


Fig. I.4 – Comparação da variação do calor específico para um polímero cristalino e amorfo em função da temperatura

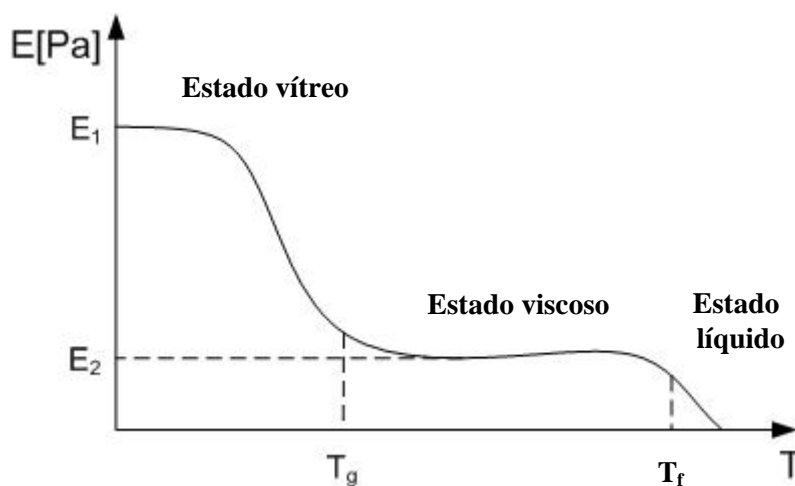


Fig. I.5 – Módulo da elasticidade de um polímero em função da temperatura

Enquanto que a transição do estado líquido para o cristalino ocorre a uma temperatura, T_m , bem definida para cada material, correspondendo a uma transição de 1ª ordem no sentido termodinâmico, a passagem para o estado vítreo ocorre num intervalo de temperatura, sendo um fenómeno cinético. A sua determinação faz-se recorrendo normalmente à técnica de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC), que irá ser explicada no capítulo seguinte,

sendo comum definir uma Temperatura de Transição Vítrea, T_g , “calorimétrica”. Assim, nos termos desta técnica, a T_g , corresponde à temperatura, à qual se atinge metade do aumento da capacidade calorífica associada à transição vítrea, conforme se ilustra na figura abaixo, sendo este valor normalmente medido com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

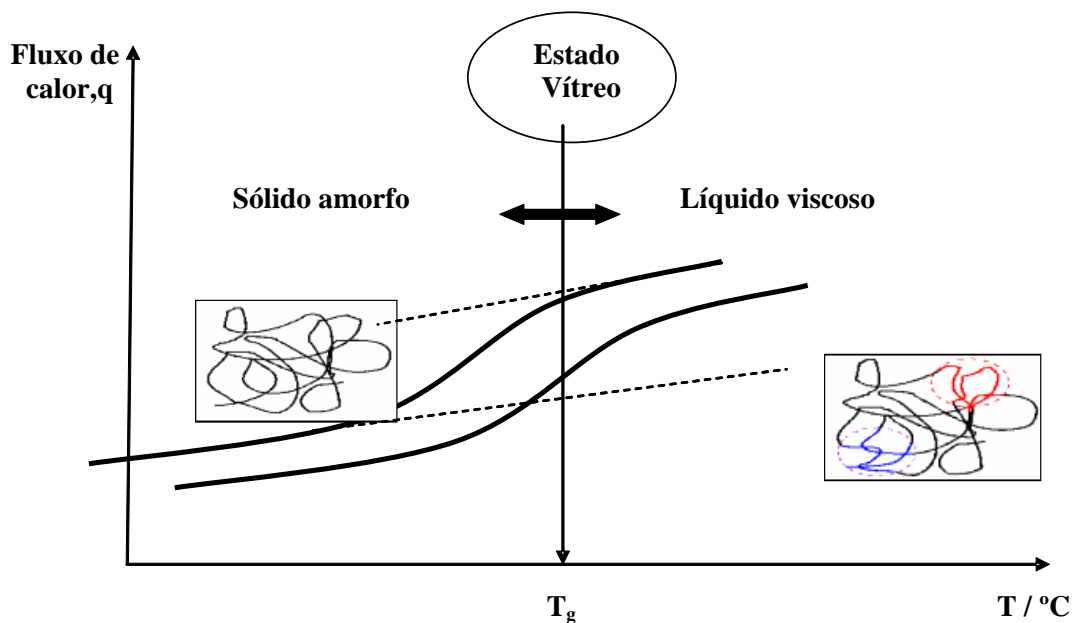


Fig. I.6 – Determinação da Temperatura de Transição Vítrea (T_g), utilizando o método de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Pode definir-se de uma forma empírica que T_g corresponde à temperatura à qual um material apresenta uma viscosidade na ordem dos 10^{13} Poise. Este valor corresponde a um tempo de relaxação da ordem dos 100 segundos [Richert 1994].

A Temperatura de Transição Vítrea pode ser influenciada por diversos factores, entre os quais:

- a flexibilidade e rigidez da cadeia principal; quanto maior for a rigidez, maior será T_g ;

- a polaridade, pois com a existência de grupos polares nas macromoléculas tende-se à aproximação entre as cadeias, aumentando T_g ;
- o tamanho do grupo lateral; quanto maior este for, maior é a energia requerida para a mobilidade, fazendo aumentar T_g ;
- a simetria; quanto mais simétrica for a molécula, mais equilibrados são os seus movimentos e menor energia é requerida para que o estado de mobilidade se atinja, e T_g é menor;
- o número de ramificações; quanto maior for o seu tamanho, maior será o volume livre, aumenta a mobilidade das cadeias e como consequência diminuirá o valor de T_g ;

Como foi dito anteriormente, o estado vítreo é um estado de não equilíbrio pelo que o material ao permanecer abaixo, mas próximo da T_g sofre um processo de relaxação estrutural, tendo como objectivo alcançar o Equilíbrio Termodinâmico [Melo 2004], também designado por envelhecimento físico.

Para se estudar o envelhecimento físico, é necessário arrefecer-se o material, de uma temperatura superior à transição vítrea, T_g , até uma temperatura T_a , em que $T_a < T_g$, mantendo-se a T_a durante algum tempo, t_a , durante a qual o material vai-se aproximar do seu estado de equilíbrio termodinâmico. Subentende-se que quanto maior for o tempo t_a , maior será a evidência da presença envelhecimento físico. Este processo de relaxação estrutural ocorre na fase vítrea e é tanto mais rápido quanto mais próximo de T_g for a temperatura T_a .

O fenómeno do envelhecimento físico pode ser observado de várias formas, e de entre elas, por exemplo, através do deslocamento para tempos superiores da resposta à fluência, da redução do volume específico do material. Um estudo importante, feito por Perez et al [Perez 1991], consiste numa abordagem às consequências do efeito do envelhecimento na entalpia, volume e propriedades mecânicas do PMMA. Com o referido estudo, verifica-se que, conhecendo o efeito que a relaxação estrutural pode provocar numa determinada propriedade,

não se pode extrapolar a sua magnitude a outras propriedades, que se pretendam estudar. Este fenómeno comporta-se de maneira dependente da propriedade que se está a estudar.

1.3 – Propriedades dieléctricas dos poli(metacrilatos de n-alquilo)

As propriedades dieléctricas dos poli(metacrilatos de n-alquilo) são essencialmente devidas ao forte dipolo eléctrico presente no grupo éster lateral ($-COOR$), assim como ao tamanho do radical alquilo R.

O comportamento dinâmico relaxacional dos poli(metacrilatos de n-alquilo), foi revisto em 1967 [McCrum 1967], compilando todos os estudos da literatura até a altura. Quer neste trabalho de revisão quer posteriormente, Dionísio *et al* [Dionísio 1994] e Garwe *et al* [Garwe 1996] verificam que quanto maior o tamanho do grupo alquilo, contido no grupo lateral éster, menor é o tempo de relaxação vítrea do processo α , para uma dada temperatura. Este comportamento é atribuído ao fenómeno da plastificação interna em que o aumento da distância entre as moléculas vizinhas, dá lugar a uma maior mobilidade da cadeia principal. Assim, com o aumento do tamanho da cadeia lateral, os processos de relaxação α e β começam a ser detectados para valores de temperatura cada vez mais baixos.

1.3.1 – O processo gama

Os grupos de investigação compostos por Heijboer, Dekking e Staverman, em 1954 e Hoff, Robinson e Willbourn em 1955, através de experiências de relaxação mecânica, foram os primeiros a observar que nos poli(metacrilatos de n-alquilo), o grupo [R] relaxa independentemente do grupo $[O=C-O]$ e da cadeia principal. O último grupo de investigação referido, efectuou medidas ao PMMA, PEMA, PnPMA, PnBMA e outros polímeros do mesmo tipo contendo grupos éster de longas cadeias, tendo obtido picos de relaxação dieléctrica visíveis no intervalo de temperaturas compreendido entre $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; estes resultados foram atribuídos ao isomerismo rotacional para cada polímero, [McCrum 1967].

As relaxações γ também são visíveis noutros tipos de polímeros, em que o grupo [R] da cadeia lateral, contém para além do grupo alquilo, uma unidade dipolar, e.g.: Poli(metacrilatos de β -cloroetil). Um estudo feito por Mikhaivol *et al* [Mikhaivol 1964] revelou a existência deste processo para uma série de polímeros, designadamente o poli(metacrilato de β -clorometil), o poli(metacrilato de β -cloroetil), o poli(metacrilato de β -cloropropil), e o poli(metacrilato de β -clorobutil), possuindo uma energia de activação, E_a , do processo γ igual, para todos os polímeros analisados (9 kcal.mol^{-1}). Assim, concluíram que este processo de relaxação é completamente independente do tamanho da cadeia lateral do polímero. O mesmo valor é obtido para a energia de activação do processo de relaxação γ , para o poli(metacrilato de β -etoxietileno), cujo grupo $[R] = CH_2CH_2 - OH$ e para outros polímeros relacionados, quer por medidas de relaxação mecânica [Ilavsky e Janacek 1965], quer por relaxação dieléctrica [Bares 1965]; Ishida *et al* [Ishida 1961], obtém para o mesmo polímero por medidas dieléctricas, uma energia de activação de 10 kcal.mol^{-1} .

Para todos estes tipos de polímeros o processo γ é atribuído aos movimentos do grupo dipolar [R] contido na cadeia lateral, tendo uma energia de activação da ordem 9 kcal.mol^{-1} e sendo independente do tamanho da cadeia lateral.

1.3.2 – O processo beta

Hideschima *et al* [Hideschima 1982a, Hideschima 1982b, Hideschima 1986], dedicou grande importância ao processo de relaxação β , dos Poli(metacrilatos de n-alquilo), estabelecendo que a forma do pico e a sua energia de activação, são independentes do tamanho do grupo lateral n-alquilo. Este comportamento sugere um mecanismo molecular geral para o processo de relaxação β nos poli(metacrilatos de n-alquilo) [Dionísio 1994].

Garwe *et al* [Garwe 1996] não estão inteiramente de acordo com o referido anteriormente, pois segundo estes autores, essa relação nem sempre se verifica. É essencial analisar o diagrama de Arrhenius, obtendo-se regimes diferentes e verificando que E_a possui valores distintos, consoante o regime analisado.

Quanto à intensidade do processo β , este diminui com o aumento do comprimento do grupo n-alquilo proporcionalmente à densidade dipolar (número de monómeros por unidade de volume) [Dionísio 1994]. O facto da localização do processo β ser independente da pressão, sugere por outro lado, que o processo é de natureza intramolecular [Williams 1966a].

Este processo nos poli(metacrilatos de n-alquilo) é mais largo do que o processo α , sendo este facto atribuído há existência de diferentes barreiras de activação locais, ao longo da cadeia, para a rotação dos grupos laterais [Dionísio 1994]. Pois, uma simples “barreira” à rotação dos grupos laterais provocaria uma distribuição de tempos de relaxação mais estreita, enquanto que, para uma “barreira” mais complexa, o pico deveria ser mais largo [Williams 1966b]. A largura do pico deveria por outro lado ser mais estreita quanto maior fosse a temperatura, o que não acontece.

1.3.3 – O processo alfa

A relaxação dieléctrica α está associada ao fenómeno da transição vítrea. A dinâmica desta região está associada a movimentos microbrownianos dos segmentos da cadeia, sendo um fenómeno cooperativo ou seja, cada segmento move-se em consonância com a sua vizinhança.

Na região da transição vítrea, tanto a viscosidade η , como o tempo de relaxação τ aumentam imenso, sendo a dinâmica molecular caracterizada por uma larga distribuição dos tempos de relaxação e uma enorme dependência da temperatura [Mano 2004].

Só para se ter uma ideia, o processo α ou processo $\alpha\beta$ é associado a movimentos coordenativos numa escala de tamanho inferior a 1 nm. A relaxação α é caracterizada pelos mesmos movimentos só que para uma escala de tamanho superior a 1 nm (3 a 4 nm), evidenciando-se um aumento de movimentos cooperativos [Beiner 1998].

O aumento do tamanho dos grupos n-alquilo das cadeias laterais, não afecta a forma ou a frequência do processo β como se viu anteriormente, mas provoca no processo α um comportamento cada vez mais similar ao de Debye [Dionísio 1994]. Verifica-se pois que a relaxação α torna-se mais independente do ambiente, à medida que o tamanho do grupo

lateral aumenta e afastando as cadeias moleculares entre si, diminuindo desta forma o tempo de relaxação.

1.3.4 – O desdobramento e a relaxação alfa-beta

Nos polímeros amorfos convencionais como PVAc (poli(acetato de vinilo) e PMTS (*poly(methyltolysiloxane)*) [Ngai 2005] o processo de relaxação α encontra-se bem individualizado na janela de frequências e temperaturas, conforme se verifica nas duas figuras seguintes, onde o processo β tem uma expressão desprezável:

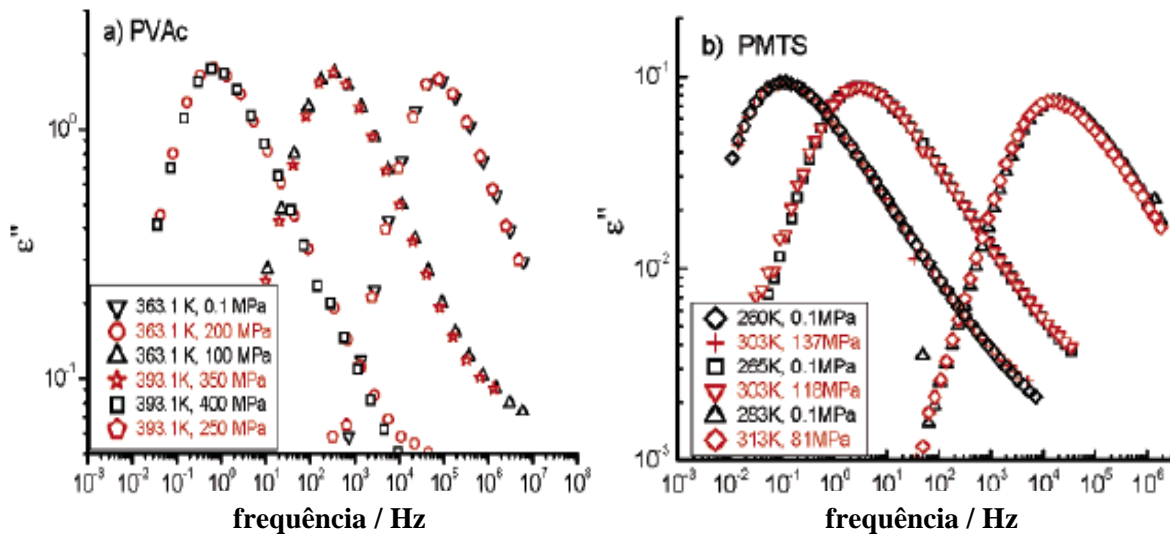


Fig. 1.7 – Parte imaginária da permissividade em função da frequência, para várias combinações de temperatura e pressão, demonstrando uma distribuição constante do processo de relaxação α

Nos polímeros estudados neste trabalho, ambos os processos convergem para um único processo, designado por processo $\alpha\beta$, bastante complexo. Para se fazer o estudo desta região de desdobramento, a gama de frequências e de temperaturas tem de ser alargada, tendo em conta que esta se vai desviando para temperaturas e frequências inferiores, à medida que o comprimento da cadeia lateral aumenta. A resolução dos dois processos nos poli(metacrilatos de n-alquilo) a temperaturas próximas da transição vítrea, obriga a que as medidas tenham de ser efectuadas a baixas frequências ou sob aplicação de pressões moderadas.

A designação deste processo como $\alpha\beta$ não significa que corresponda a uma mera sobreposição dos processos α e β , tratando-se de um processo único. Por vezes, para evitar essa conotação, é comum alguns autores, utilizarem a denominação de **processo a**.

A coalescência à pressão de 1 atm e elevadas temperaturas, dos processos alfa e beta é atribuída ao acoplamento dos movimentos dos grupos laterais das unidades repetidas com o movimento global da cadeia principal e com as das suas vizinhanças.

Este processo, pode ser alterado consoante os parâmetros definidos da temperatura e da pressão. Assim, com a diminuição da temperatura ou com o aumento da pressão é possível, numa determinada região, o processo desdobrar ou bifurcar obtendo-se os processos de relaxação dieléctrica α e β , separadamente, designando-se, esta região, a que corresponde uma dada temperatura e frequência, a região do desdobramento $\alpha\beta$. Esta região pode ser visualizada segundo diferentes cenários [Garwe 1996], conforme se pode observar na figura seguinte:

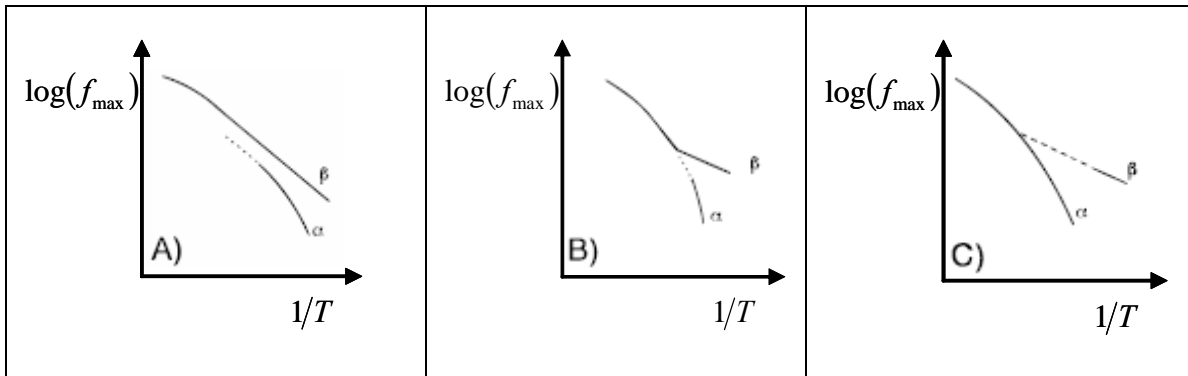


Fig. I.8 – Possíveis cenários da região de desdobramento $\alpha\beta$ [Garwe 1996]

Segundo estes investigadores [Garwe 1996], os poli(metacrilatos de n-alkilo) são adequados ao estudo da região de acoplamento do processo $\alpha\beta$, pois a zona de bifurcação ocorre para frequências que são facilmente visíveis usando as técnicas de Espectroscopia de Relaxação Dieléctrica ou Espectroscopia Mecânica. Outra vantagem deste tipo de polímeros é que a intensidade dos picos relativos aos processos de relaxação α e β , é grande e de certa forma larga, permitindo uma comparação mais fiável dos processos anteriormente referidos. Estes autores referem que, mesmo ajustando os processos de relaxação dieléctrica com funções do tipo HN, o comportamento dos poli(metacrilatos de alkilo) é mais complexo do que se

esperava. O referido estudo caracteriza os processos locais β , onde o seu acoplamento ao processo α varia consideravelmente na zona da bifurcação (ver Fig. I.8). O aumento da complexidade em termos de tamanho da cadeia lateral resulta numa sucessão de estruturas, termocineticamente ligeiramente diferentes, exibindo diferentes cenários.

1.3.5 – PMMA

No polímero PMMA existe, essencialmente um processo β para baixas temperaturas que, à medida que a temperatura aumenta, coalesce com o processo α originando o processo $\alpha\beta$. A coalescência destes processos é um reflexo das interacções intramoleculares através de movimentos microbrownianos existentes entre os grupos laterais e a sua cadeia principal, bem como das interacções intermoleculares devido aos movimentos coordenados da cadeia principal polimérica com as cadeias da vizinhança, semelhantes às de um processo de relaxação α puro [Dionísio 1994].

O espectro dieléctrico, para o PMMA, varia com a temperatura distinguindo-se dois regimes diferentes:

- Para temperaturas baixas (60-110°C) – os picos são alargados e possuem uma baixa amplitude; nesta região a força dieléctrica, $\Delta\epsilon$, aumenta com a temperatura exibindo um pequeno declive.
- Para temperaturas elevadas (110-140°C) – os picos são estreitos e com grande amplitude; nesta região a força dieléctrica, $\Delta\epsilon$, aumenta também com a temperatura com um maior declive do que no regime das temperaturas baixas.

Em relação às energias de activação, E_a , também são visíveis dois regimes traduzindo comportamentos de relaxação diferentes, onde para temperaturas inferiores a 110 °C, é determinada uma energia de activação inferior à obtida para temperaturas superiores.

A temperatura de transição vítrea, para o PMMA, obtida por calorimetria diferencial de varrimento apresenta o valor de 114 °C [Dionísio 1994].

1.3.6 – PEMA

Para o PEMA, a forma dos picos é semelhante ao PMMA, variando somente os intervalos de temperatura, sendo a região das baixas temperaturas de 50-90 °C enquanto que para as altas o intervalo se situa entre os 90-140 °C [Dionísio 1994]. Assim, e comparando o PEMA com o PMMA, o processo de relaxação $\alpha\beta$ está presente no primeiro a temperaturas mais baixas do que no segundo. Estes resultados sugerem que este efeito da diminuição de temperatura é equivalente ao efeito da plastificação interna causada pelo aumento do grupo alquila da cadeia lateral. Observa-se também que o mesmo efeito causa um estreitamento dos picos de relaxação e um reforço do carácter do processo da relaxação α . Para a amplitude do pico, o comportamento é semelhante ao do PMMA, conquanto o aumento seja menor para altas temperaturas.

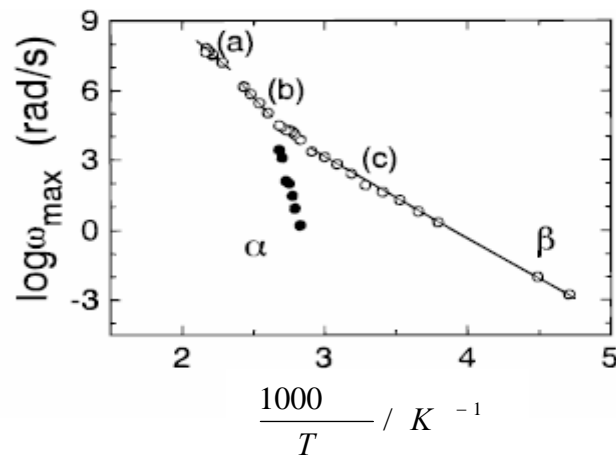


Fig. I.9 – Diagrama de Arrhenius para o PEMA, da dependência dos tempos de relaxação, em que são visíveis três regimes, (a), (b) e (c), respectivamente [Garwe 1996]

O diagrama de Arrhenius para o PEMA, foi objecto estudo por Garwe et al [Garwe 1996] num intervalo de temperaturas de -50-180°C e pode ser analisado na Fig. I.9. Neste diagrama é possível identificar três regimes: a, b e c respectivamente. Observa-se que o início do processo α se dá para a temperatura de 110 °C, e é aproximadamente, coincidente com o cruzamento dos regimes (b) e (c). No regime (a) visualiza-se um único processo, o $\alpha\beta$. Este processo único, á medida que se arrefece o polímero, inicia um desdobramento em dois processos: o α e o β respectivamente, no regime (b). No regime (c) existem claramente os dois processos separados e distintos. Neste estudo foi também medido o valor da temperatura

de transição vítrea através da técnica de calorimetria diferencial de varrimento onde se obteve o valor de 74 °C.

Estes autores verificaram que a existência da condutividade mascarava o processo de relaxação α na região das baixas temperaturas do regime (c) tornando a sua caracterização pouco fiável. Para temperatura mais altas, acima de 96°C, a curva de relaxação foi ajustada com uma única função HN.

Para o PEMA, o comportamento da força de relaxação, $\Delta\epsilon$, dos picos é diferente do PMMA, pois na região das baixas temperaturas, aumenta com a temperatura enquanto que para temperaturas superiores a 90 °C diminui ligeiramente com o aumento da temperatura [Dionísio 1994]. Os autores tiveram em consideração que o ligeiro decréscimo de $\Delta\epsilon$ com o aumento da temperatura, é muitas vezes característico do processo de relaxação α , pelo que atendendo aos resultados no PEMA, o processo de relaxação $\alpha\beta$ presente para temperaturas acima dos 90 °C deverá ser maioritariamente originado pelo processo α .

Relativamente aos valores obtidos dos parâmetros de forma (α_α e β_α) da função HN usada para ajustar o processo de relaxação α , indicam que este processo é largo e simétrico. Para o processo de relaxação β , este apresenta uma assimetria para valores de temperaturas mais baixos, já que os valores do parâmetro de forma α_α e o produto $\alpha_\alpha \cdot \beta_\alpha$ diferem um pouco entre si.

1.3.7 – PnBMA

No PnBMA, a gama de temperaturas onde são visíveis os processos de relaxação está compreendida entre -45 e 130 °C, e portanto é mais baixa do que no PEMA e no PMMA. Assim, e comparando o PnBMA com os outros dois polímeros, o processo de relaxação $\alpha\beta$ está presente neste a temperaturas mais baixas do que nos outros dois. Estes resultados reforçam a sugestão de que o efeito da diminuição de temperatura é equivalente ao efeito da plastificação interna causada pelo aumento sucessivo do grupo alquilo da cadeia lateral.

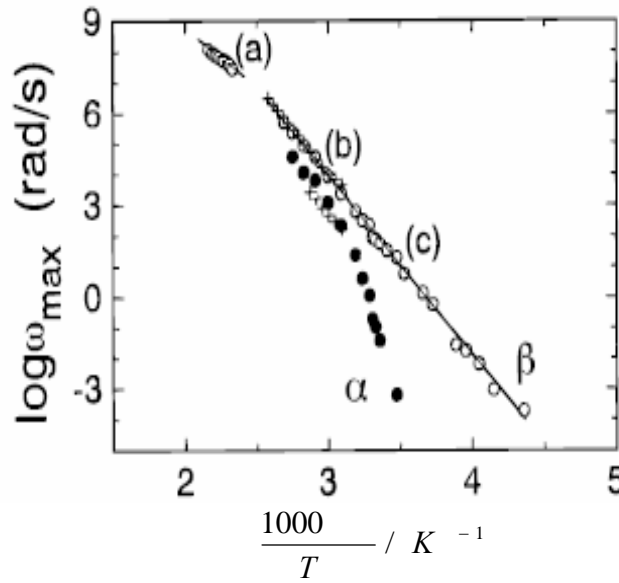


Fig. I.10 – Diagrama de Arrhenius, para o PnBMA, do $\text{Log}(\omega_{\text{max}})$ em função do inverso da temperatura, para o pico máximo de ϵ'' a que corresponde também uma frequência máxima (ω_{max}) [Garwe 1996]

O diagrama de Arrhenius para o PnBMA, foi objecto de estudo por Garwe *et al* [Garwe 1996] num intervalo de temperaturas de -50-180 °C e pode ser analisado na Fig. I.10. Neste diagrama é possível identificar novamente três regimes: a, b e c respectivamente. No regime (a) das altas temperaturas visualiza-se um único processo, o $\alpha\beta$. Este processo único, à medida que se arrefece o polímero, inicia no regime (b) um desdobramento em dois processos paralelos: o α e o β . No regime (c) existem claramente os dois processos separados e distintos. O processo α é ajustado por uma curva VFT ou WLF enquanto o processo β traduz um processo local denominado processo Johari-Goldstein.

Embora no regime (b), os processos α e β estejam separados, eles não são independentes. Este facto pode ser apreciado pela alteração das características do processo de relaxação β na transição do regime (c) para o regime (b) quando estes processos se tornam paralelos.

O processo de relaxação $\alpha\beta$ no PnBMA é notavelmente visível no intervalo de temperaturas compreendido entre os 60 a 90 °C. Para temperaturas mais elevadas, $T > 110$ °C, a curva de relaxação de ϵ'' é estreita, verificando-se um alargamento desta à medida que a temperatura diminui. À temperatura de 24 °C e a baixas frequências, obtém-se os dois processos de relaxação distintos, α e β , referidos anteriormente.

Para o PnBMA, a força dielétrica do processo de relaxação $\alpha\beta$ decresce ligeiramente com o aumento da temperatura, remetendo novamente para uma característica de um processo de relaxação α .

Na verdade, a intensidade do processo α aumenta linearmente com a diminuição da temperatura, facto que já era esperado pelos autores, pela simulação modificada do modelo de Fredrickson [Schultz 1994]. No processo de relaxação β , foi visível para estes autores, um decréscimo da intensidade deste processo com a diminuição da temperatura.

Os autores verificaram, que os parâmetros de forma no “onset” do processo α eram elevados, pois o pico é estreito. Para baixas temperaturas, o pico torna-se mais largo e mantendo a forma simétrica pois ambos os parâmetros das funções HN utilizadas são pequenos e têm valores muito semelhantes. O processo β para baixas frequências e elevadas temperaturas apresenta-se de uma forma assimétrica e tornando-se mais simétrico e largo para temperaturas mais baixas.

A temperatura de transição vítrea, para o PnBMA, obtida por calorimetria diferencial de varrimento foi de 24°C, nas medidas realizadas por Dionísio *et al* [Dionísio 1994] e por Garwe *et al* [Garwe 1996].

1.4 – Técnicas de medida

1.4.1 – Espectroscopia de Relaxação Dielétrica

A técnica de Espectroscopia de Relaxação Dielétrica (DRS) permite estudar detalhadamente, a dinâmica molecular e o comportamento eléctrico presente nos materiais, numa gama alargada de temperaturas e escalas de tempo.

A amostra de material não condutor (dielétrico) para ser analisada através de DRS é colocada entre dois eléctrodos, equivalente a um condensador plano de placas paralelas. Este método, consiste na aplicação de um campo eléctrico alternado no dielétrico, de modo a analisar o efeito de polarização, produzido de acordo com o esquema seguinte:

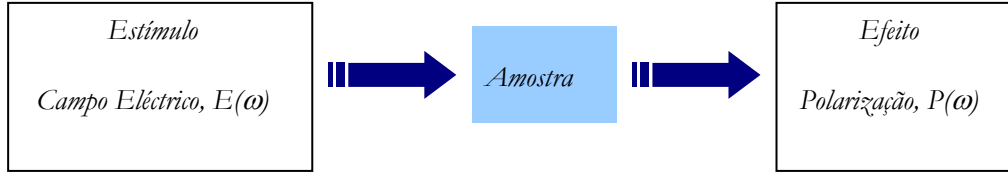


Fig. I.11 – Esquema do princípio básico da Espectroscopia de Relaxação Dielétrica

No entanto verifica-se que, ao ser aplicado um campo eléctrico alternado na amostra, os seus dipolos não conseguem orientar-se instantaneamente, segundo o sentido do campo eléctrico e acompanhar as diferentes orientações que vão surgindo, de acordo com a sua frequência. Assim, se a frequência for baixa, os dipolos conseguem ter tempo para acompanhar as mudanças de orientação do campo. Por outro lado, se a frequência for elevada, a orientação dos dipolos começa a sentir um atraso, não conseguindo acompanhar as alterações sucessivas do sentido do campo eléctrico, chegando mesmo a deixar de acompanhar as orientações do mesmo, para frequências muito elevadas, sendo a polarização resultante da orientação dos dipolos nula. A análise destas observações constitui o fundamento da técnica de DRS.

A permitividade de um material, ε , para um campo eléctrico estático, \mathbf{E} , pode ser obtida de acordo com:

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0} \quad (1)$$

$$C_0 = \frac{\sigma}{\Delta V} \quad (2)$$

$$C = \frac{\sigma + P}{\Delta V} \quad (3)$$

em que, C_0 corresponde à capacidade de um condensador preenchido por vácuo, sendo a razão entre a densidade de carga à superfície, σ , e a diferença de potencial, ΔV , entre as placas; C corresponde à capacidade de um condensador contendo um meio no seu interior (dieléctrico) e a polarização, \mathbf{P} , corresponde à densidade de carga de polarização à superfície do dieléctrico.

A densidade de carga σ , produzida à superfície dos eléctrodos, é directamente proporcional ao campo,

$$\sigma = \varepsilon_0 \cdot E \quad (4)$$

em que ε_0 , é a permitividade no vazio.

Substituindo nas expressões (2) e (3), σ dado pela expressão (4), pode reescrever-se a expressão (1),

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0 \cdot E + P}{\varepsilon_0 \cdot E} \quad (1')$$

verificando-se a dependência da polarização com a permitividade e vice-versa:

$$P = E \cdot \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) \quad (5)$$

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0 \cdot E + P}{\varepsilon_0 \cdot E}$$

Considera-se a grandeza deslocamento eléctrico, \mathbf{D} , à densidade de carga total no condensador,

$$D = \sigma + P \quad (6)$$

Pode ainda escrever-se a polarização em função do deslocamento dieléctrico e da permitividade, de acordo com as expressões (4) e (6),

$$D = E \cdot \varepsilon_0 + P = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot E \quad (7)$$

Para um campo eléctrico alternado, o tipo de polarização varia de acordo com a frequência do campo. Assim, em função da frequência (das mais baixas para as mais altas), podem-se obter a polarização iónica, dipolar, atómica e electrónica. As duas últimas que “permanecem” às frequências mais elevadas, incluem-se no tipo de polarização induzida, como se pode observar na figura seguinte:

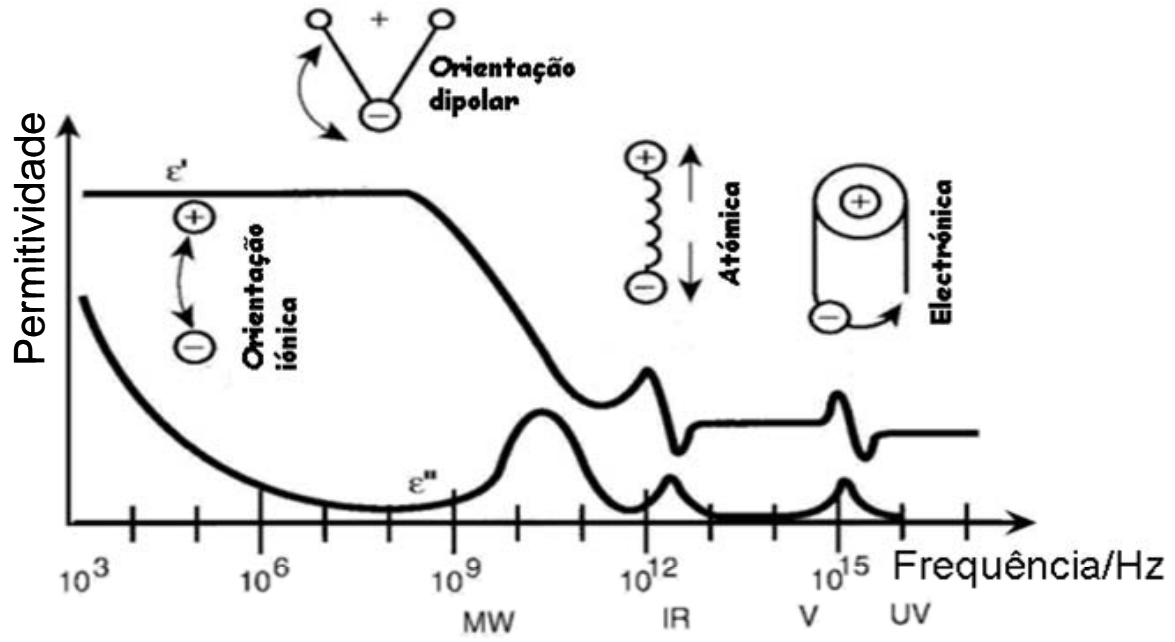


Fig. I.12 – Resposta dielétrica das partes real e imaginária da permissividade em função da frequência

Tanto a polarização como a permissividade dependem da frequência com que a orientação do campo eléctrico é alterada. Assim a contribuição da orientação dipolar da permissividade, diminui da permissividade estática, ϵ_s , para a permissividade de acordo com a polarização induzida, ϵ_∞ , com o aumento da frequência, como já era esperado. Assim, a expressão de polarização (5) no caso de um campo eléctrico estático, \mathbf{E} , pode ser reescrita como:

$$P = E \cdot \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \quad (5')$$

A contribuição da orientação dipolar da polarização ocorre para frequências baixas, ou seja, o mecanismo de polarização é mais lento, enquanto que a polarização que ocorre a altas frequências, é considerada praticamente instantânea. Pode reescrever-se a expressão (7) em função do tempo, durante a aplicação de um campo eléctrico estático, \mathbf{E} , obtendo as contribuições instantâneas e de orientação dipolar da polarização [Kremer 2003]:

$$D(t) = E \cdot \epsilon_0 [\epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \Phi(t)] \quad (7')$$

Em que, $E \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_\infty$, corresponde à resposta instantânea do dieléctrico, face ao \mathbf{E} aplicado; $E \cdot \epsilon_0 \cdot [(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \Phi(t)]$, corresponde à contribuição da orientação dipolar, relativamente ao

campo aplicado, mecanismo mais lento; $\Phi(t)$, é função dielétrica de acordo com o desenvolvimento no tempo da orientação dipolar, relativamente ao \mathbf{E} aplicado; sendo por definição $\Phi(0) = 0$ e $\Phi(\infty) = 1$.

Agora, voltando novamente ao campo eléctrico alternado, este varia de acordo com a frequência de alteração da orientação do campo eléctrico, em que:

$$E(t) = E_0 \cdot \exp(i\omega t) \quad (8)$$

e a permitividade complexa é definida por $\varepsilon^* = \frac{D(t)}{\varepsilon_0 \cdot E(t)}$, depende da frequência da seguinte forma [Williams 1978]:

$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \int_0^\infty \exp(-i\omega t) \left[-\frac{d\Phi(t)}{dt} \right] dt$, em que, da resolução do integral resulta a permitividade complexa, $\varepsilon^*(\omega)$:

$$\text{Assim, } \frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \varepsilon^*(\omega) \Leftrightarrow \varepsilon^*(\omega) \cdot [\varepsilon_s - \varepsilon_\infty - 1] = -\varepsilon_\infty$$

$$\Leftrightarrow \varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (9)$$

Para conseguir compreender a permitividade complexa, tem de se analisar o significado das partes real e imaginária da mesma:

- $\varepsilon'(\omega)$ é uma medida da polarização em função da frequência, ou seja, ao acompanhamento que se faz sentir entre a orientação dos dipolos com o campo eléctrico, segundo a frequência de alteração da orientação do campo;
- $\varepsilon''(\omega)$ corresponde ao facto dos movimentos moleculares não se conseguirem orientar de acordo com o campo alternado, devido ao atrito existente entre as moléculas e o meio envolvente, “perdendo” energia. Assim, $\varepsilon''(\omega)$ toma um valor nulo quando os movimentos moleculares se orientam consoante o campo eléctrico

alternio, ou seja quando não existe um atraso de fase (δ) entre a orientação dipolar relativamente ao campo eléctrico.

Esta técnica efectua medidas de impedância, podendo também designar-se por Espectroscopia de Relaxação de Impedâncias. O objectivo desta, tendo em conta a parte experimental é a variação das partes real e imaginária da permissividade com a frequência, $f = \frac{\omega}{2\pi}$, do campo eléctrico.

Considera-se o seguinte circuito eléctrico, mais simples, apenas contendo a amostra do material a analisar, entre eléctrodos, considerando um condensador C :

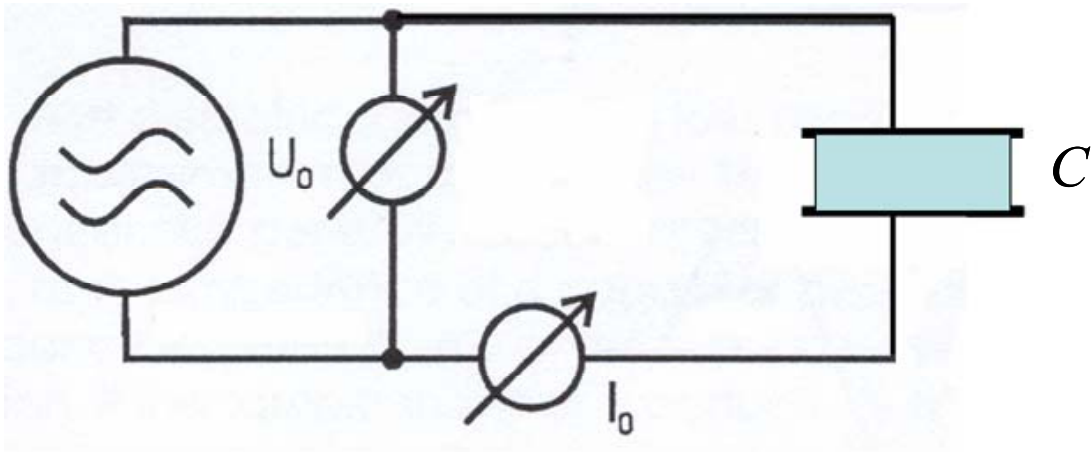


Fig. I.13 – Circuito eléctrico considerado para medir impedâncias de materiais

No domínio da frequência, a permissividade complexa de um material pode ser obtida a partir da razão entre a capacidade complexa, $C^*(\omega)$, do condensador preenchido com a amostra em estudo e a capacidade do mesmo condensador contendo o vácuo, C_0 :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \frac{C^*(\omega)}{C_0} \quad (10)$$

Aplicando um campo eléctrico sinusoidal, $E^*(t) = E_0 \cdot \exp(i\omega t)$, com uma frequência angular, $\omega = \frac{2\pi}{f} = 2\pi T^{-1}$ e uma resposta electromagnética linear, considera-se para a maior parte dos materiais $E_0 \leq 1 \times 10^6 \text{ V.cm}^{-1}$, a permitividade dieléctrica de um material é obtida a partir de medidas de impedância complexa, $Z^*(\omega)$, [Kremer 2003].

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{J^*(\omega)}{i\omega\varepsilon_0 E^*(\omega)} = \frac{-i}{\omega Z^*(\omega)C_0} \quad (11)$$

sendo $J^*(\omega)$ é a densidade de corrente complexa.

O circuito eléctrico também podia ser equivalente a ter um condensador ligado em paralelo/série a uma resistência. Assim, no caso de estarem ligados em paralelo, iria-se-ia obter dois valores de intensidade de corrente, em vez de um, e a impedância também iria ser diferente. Se estivessem ligados em série, diferiam na diferença de potencial, ΔV , mantendo a intensidade, mas valor diferente de impedância.

1.4.2 – Calorimetria Diferencial de Varrimento

A Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) mede a diferença entre o fluxo de calor entre uma cápsula que contém a amostra e outra vazia tomada como referência quando são submetidas a um varrimento linear de temperatura [Hohne 2003]. Quanto às cápsulas, convém referir que estas são seladas adiabaticamente.

Como já foi dito anteriormente, a partir desta técnica determina-se T_g , quando se verifica uma diferença (absorção/libertação) de calor, traduzida por diferentes valores de temperatura entre a cápsula que contém a referência e a cápsula que contém a amostra. A temperatura a que estão as amostras pode ser convertida num gráfico de fluxo de calor vs temperatura, em que o cálculo de T_g se faz a partir do valor médio entre a diferença dos fluxos de calor entre a amostra e a referência tomada como padrão, ilustrada na figura I.14. Normalmente esta técnica utiliza uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

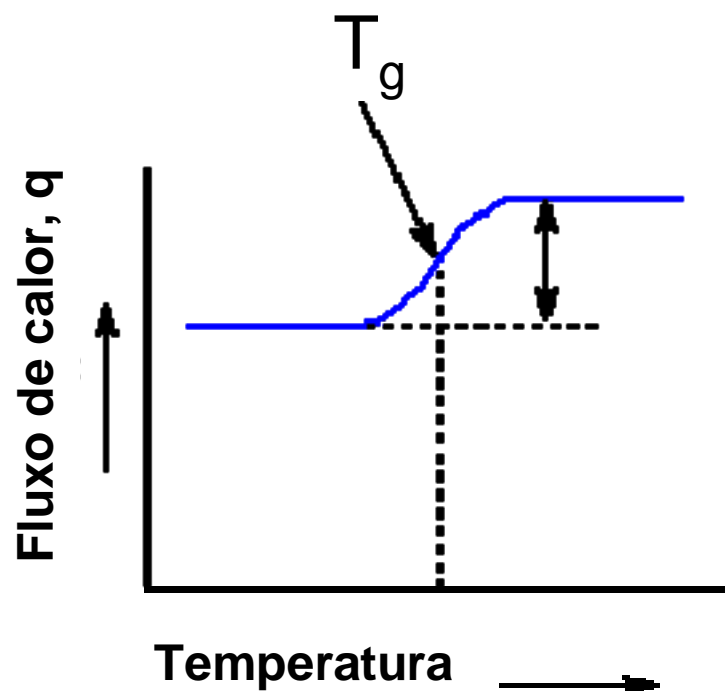


Fig. I.14 – Termograma de uma amostra, onde é visível a identificação da T_g

A Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) é uma das técnicas mais utilizadas no estudo de relaxações estruturais, onde a propriedade monitorizada é a entalpia, daí a designação relaxação entálpica, para este processo.

As medidas de DSC dão informação do “calor total” de reacção ou transição, mas também dos “calores parciais”, a partir de selecção de um intervalo de temperaturas [Hohne 2003].

Esta técnica é aplicada quando se pretende caracterizar polímeros, fazer uma comparação relativa para identificar substâncias, determinar a evolução de diagramas de fases e efectuar investigações tanto a nível cinético, como de carácter de pureza desses materiais [Hohne 2003].

1.4.3 – Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada

Esta técnica consiste na medição da corrente gerada pela despolarização dos dipolos presentes nos materiais. O procedimento usado na medição da corrente de despolarização obedece aos seguintes passos:

- aplicação de um campo eléctrico ao material, quando este atinge a temperatura de polarização;
- arrefecimento da temperatura até atingir o valor a que se quer iniciar a medida da amostra (T_0);
- remoção do campo eléctrico aplicado;
- aquecimento da temperatura desde T_0 até à temperatura que se quer finalizar a medida, com uma taxa de aquecimento constante, registando-se os valores da corrente de despolarização.

Esta técnica possui vantagens relativamente em medições no regime ac, não tendo aplicada mais nenhuma tensão durante as medições efectuadas, minimizando os efeitos da condutividade. O princípio de funcionamento do método, apresenta-se descrito na figura seguinte. Fazendo uma análise da referida figura, observa-se que este método baseia-se na aplicação de um campo eléctrico (E) a uma temperatura de polarização constante T_p , durante algum tempo, de acordo com o gráfico $t_p = t_2 - t_1$, segundo o qual mantendo o campo aplicado, diminui-se a temperatura até T_0 . Quando a amostra atinge esta temperatura, o campo eléctrico é removido e após o tempo necessário para a estabilização da temperatura ($t_4 - t_3$), aumenta-se de uma forma linear a temperatura, portanto a uma velocidade constante e mede-se a corrente de despolarização da amostra.

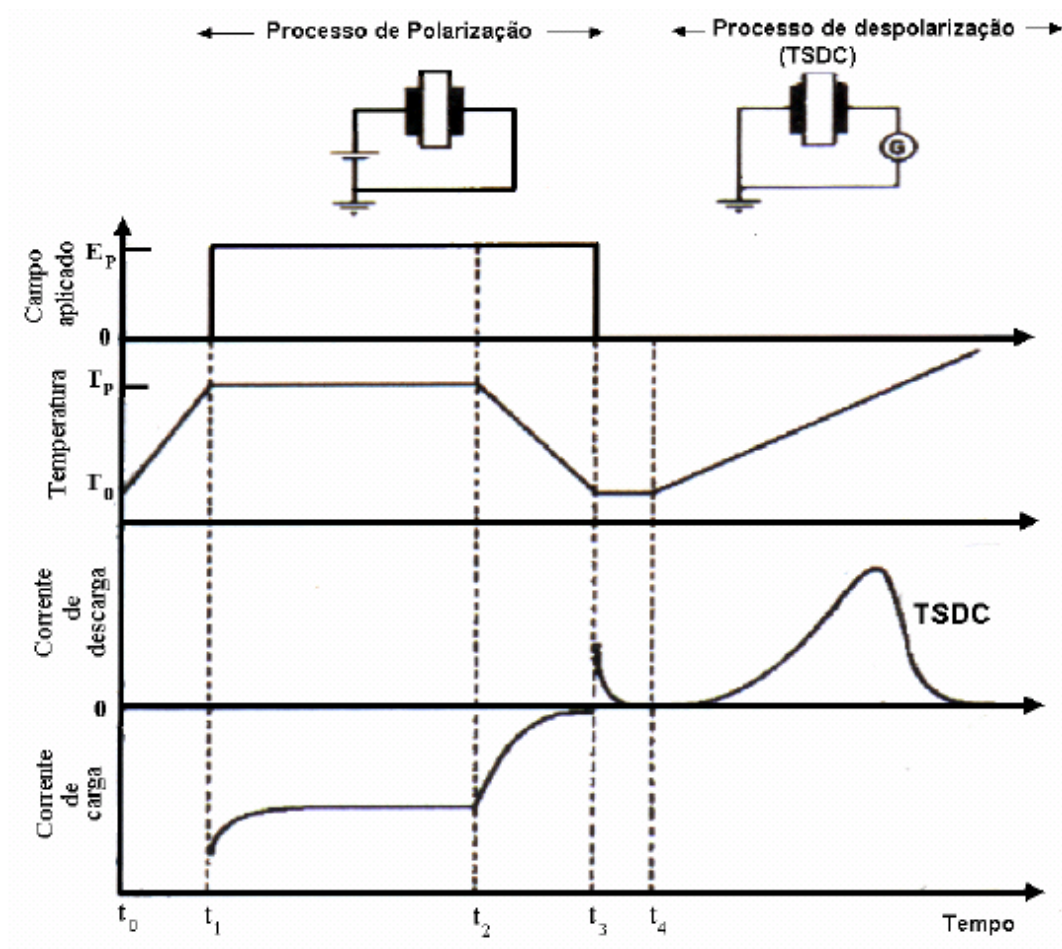


Fig. I.15 – Princípio de funcionamento da técnica TSDC [Graça 2001]

1.5 – Modelos de Representação de Fenómenos de Relaxação

Uma representação possível dos dados experimentais relativos à permissividade complexa, tendo em vista a identificação de mecanismos de relaxação, são os gráficos de $\varepsilon''(\omega) / \varepsilon'(\omega)$ ou do factor de perdas, $\tan \delta$, (razão entre $\varepsilon''(\omega)$ e $\varepsilon'(\omega)$) em função da frequência, segundo uma determinada temperatura. Como as medidas de relaxação dielétrica são efectuadas numa larga gama de frequências é comum usar-se uma escala logarítmica no eixo das abcissas. A frequência que corresponde ao valor máximo de $\varepsilon''(\omega)$ é uma inflexão da curva $\varepsilon'(\omega)$ e equivale a um determinado tempo de relaxação, τ .

Também é comum apresentar-se uma representação Cole-Cole [Cole 1941], que consiste num gráfico de $\varepsilon''(\omega)$ em função de $\varepsilon'(\omega)$, a uma temperatura constante, em que cada ponto

representado corresponde a uma determinada frequência de medida, aumentado no sentido anti-horário.

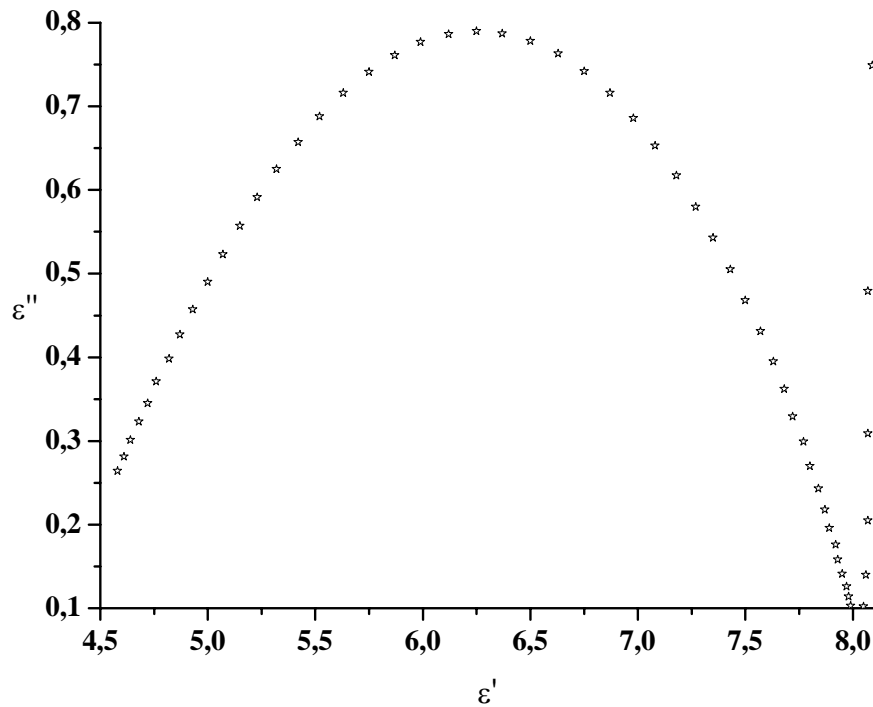


Fig. I.16 – Representação de um gráfico Cole-Cole, para uma amostra de PEMA à temperatura de 55 °C

Neste tipo de representações, cada arco obtido corresponde a um processo de relaxação. Assim, para a mesma amostra, verifica-se que o número de arcos é o mesmo de máximos existentes na representação de $\epsilon''(\omega)$ e coincidindo ainda com o número de inflexões da curva de $\epsilon'(\omega)$.

Outro modo de se apresentarem os dados obtidos é através da representação da ϵ'' , para uma determinada frequência, em função da temperatura. O aparecimento de máximos de $\epsilon''(T)$, neste tipo de gráficos é indicativo da presença de processos de relaxação.

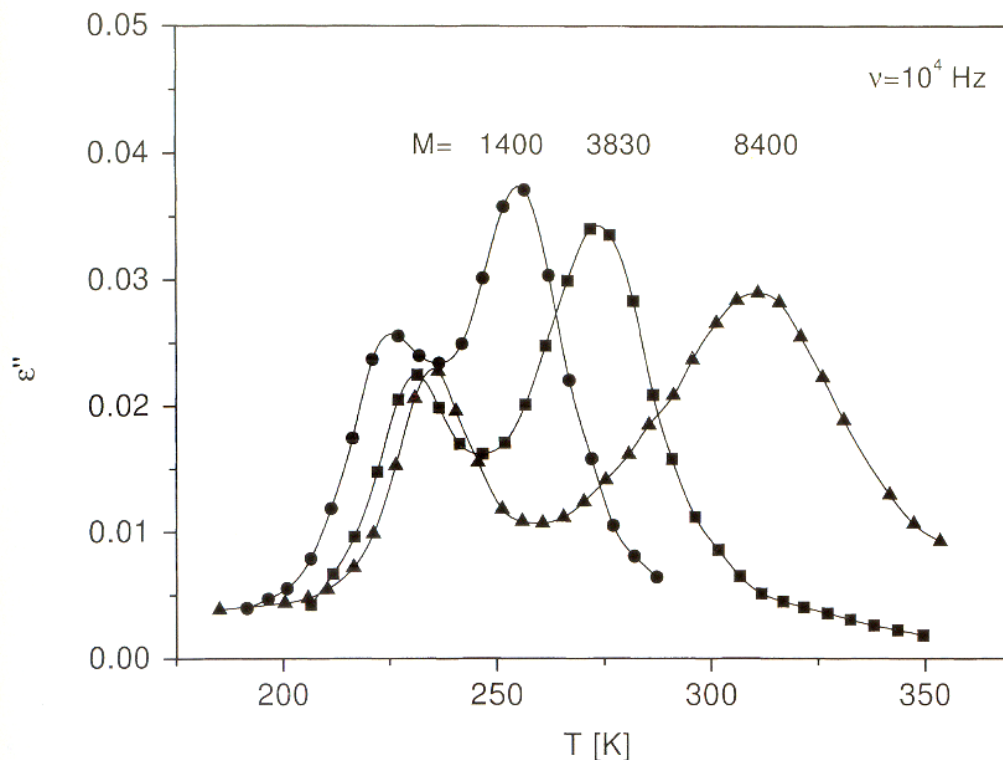


Fig. I.17 – Parte imaginária da permissividade vs temperatura, a uma frequência de 10^4 Hz, para o Poli(cis-1,4-isopropeno) com diferentes valores de peso molecular [Schonhals 2003]

Por vezes, quando não são muito visíveis os processos de relaxação através da representação da permissividade complexa em função da temperatura, é comum representar módulo, M^* , em função da temperatura. Esta grandeza corresponde ao inverso da permissividade complexa, $M^* = \frac{1}{\epsilon^*}$, proporcionando uma melhor identificação dos processos de relaxação dieléctrica num dado material [Bello 2006].

1.6 – Modelos Físicos de Relaxação

1.6.1 – Modelo de Debye

Este modelo foi definido por Debye, para a situação mais simples de um fenómeno de relaxação, ou seja, supondo que não existia interacção entre os dipolos que integram o meio viscoso. Assim, segundo este modelo, quando é aplicado um campo eléctrico no material, os

seus dipolos orientam-se de acordo com o campo aplicado (polarização) e regressam à sua posição de equilíbrio quando é retirado o campo, sendo em simultâneo para todos os dipolos. De uma forma mais simples, o fenómeno de relaxação dieléctrica é atribuído ao decaimento da polarização após ter sido aplicado e removido o campo eléctrica. Em termos matemáticos a polarização pode ser descrita por uma função de decaimento, $\Phi(t)$ [Schonhals 2003a].

A relação entre a permitividade complexa e a função de decaimento $\Phi(t)$ é estabelecida através de uma transformada de Laplace [Maning 1940]

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = L \left\{ -\frac{d\phi(t)}{dt} \right\} = \int_0^\infty \exp(-i\omega t) \left\{ -\frac{d\phi(t)}{dt} \right\} dt \quad (12)$$

Este modelo propõe uma função exponencial de decaimento do tipo:

$$\Phi(t) = \exp \left[-\frac{t}{\tau_D} \right] \quad (13)$$

onde τ_D é o tempo de relaxação, para os dipolos regressarem à sua posição de equilíbrio, ($t = \infty$).

Assim, a permitividade complexa $\varepsilon^*(\omega)$ é descrita através da equação,

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau_D} \quad (14)$$

Como se sabe, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$, corresponde à força de relaxação dieléctrica, sendo ε_s a permitividade estática e ε_∞ a constante dieléctrica para altas frequências.

Assim, escrevendo as partes real e imaginária da permitividade, de acordo com este modelo, obtém-se as equações (16) e (17):

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2\tau_D^2} \quad (15)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2\tau_D^2} \omega\tau_D \quad (16)$$

As curvas relativas às partes real e imaginária em função da frequência segundo o modelo de Debye são ilustradas na figura seguinte:

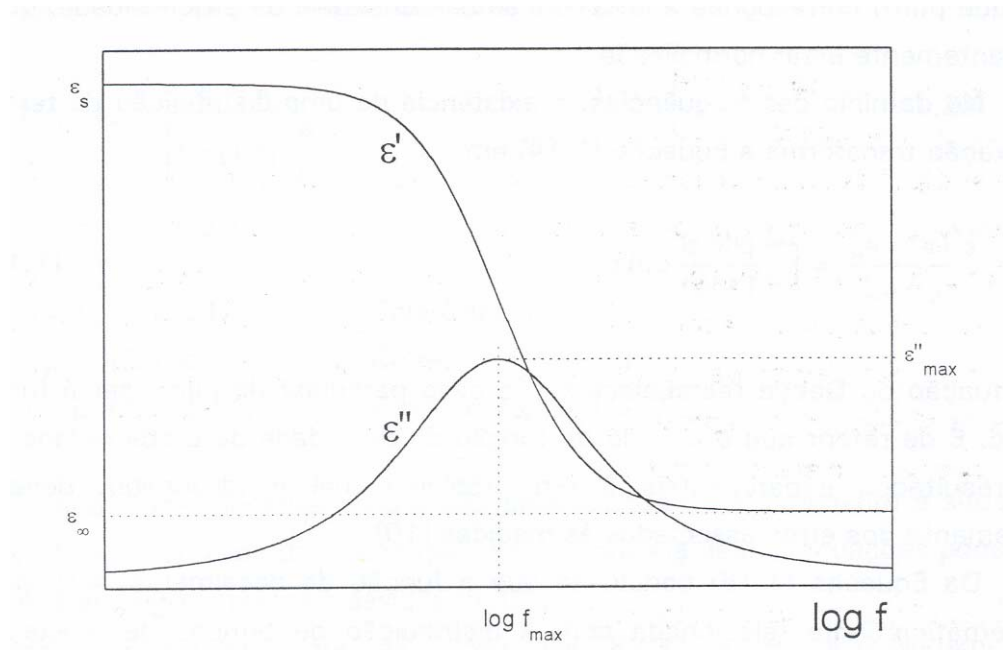


Fig. I.18 – Variação das partes real e imaginária da permissividade em função da frequência para um processo simples, adaptado de Schonbals [Schonbals 2003b]

As formas das curvas das equações (15) e (16) estão representadas na figura anterior, em que a $\epsilon'(\log f)$ decresce de ϵ_s para ϵ_∞ e no ponto de inflexão desta, a curva $\epsilon''(\log f)$ apresenta um máximo para a mesma frequência ($f = f_{\max} = \frac{\omega}{2\pi}$). A curva $\epsilon''(\log f)$, neste modelo é simétrica e quanto à sua forma não é muito larga, pois a largura do pico correspondente a meia altura, possui o valor de 1.14.

Para se fazer um estudo de sistemas complexos, tais como os polímeros amorfos, as expressões simples do modelo de Debye não se conseguem ajustar aos dados experimentais, pelo facto de existir mais do que um processo de relaxação, o que leva ao conceito da distribuição dos tempos de relaxação, $\rho(\tau)$.

Neste tipo de materiais, um processo de relaxação depende de vários tempos de relaxação e não apenas só de um tempo de relaxação como traduz o modelo de Debye. Assim, tem de se apresentar o seu valor médio, partindo da equação (13) obtém-se,

$$\langle \tau \rangle = \frac{1}{2\pi f_{\max}} \quad (17)$$

onde τ_D foi substituído por $\langle \tau \rangle$, um tempo de relaxação médio, uma vez que agora se tem um processo dependente de vários tempos de relaxação, ω_{\max} corresponde à frequência angular máxima do campo eléctrico.

No caso de se verificar a não exponencialidade ao obter-se uma distribuição dos tempos de relaxação, a função de decaimento da polarização é dada por:

$$\Phi(\tau) = \int_0^{+\infty} \exp\left[-\frac{t}{\tau_D}\right] \cdot \rho(\ln \tau) d \ln \tau \quad (18)$$

A distribuição de tempos de relaxação, corresponde a uma função de densidade de probabilidade e deve estar normalizada, $\Phi(\tau) = \int_0^{+\infty} \rho(\ln \tau) d \ln \tau = 1$.

Passando para o domínio das frequências, a existência de uma distribuição de processos de relaxação e não de um processo único de relaxação, transforma a equação (12) em,

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_{\infty}}{\Delta \varepsilon} = \int_0^{+\infty} \frac{\rho(\ln \tau)}{1 + i\omega\tau} d \ln \tau \quad (19)$$

Alterando as equações (15) e (17), para

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \Delta \varepsilon \cdot \int_0^{+\infty} \frac{\rho(\ln \tau)}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \quad (20)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \Delta \varepsilon \cdot \int_0^{+\infty} \frac{\omega \tau \cdot \rho(\ln \tau)}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \quad (21)$$

Podem-se testar as funções de distribuição, usando Gaussianas, obtendo um enorme conjunto de causas que influenciam o tempo de relaxação [Wagner 1913].

1.6.2 – Modelos Empíricos

Como já foi referido anteriormente, o comportamento relaxacional da maioria dos materiais não pode ser descrito segundo o modelo de Debye. A maioria dos processos de relaxação observados para polímeros, são caracterizados por evidenciar uma assimetria para frequências elevadas e são processos bastante mais largos. Assim, a função de decaimento da despolarização não varia de acordo com uma função puramente exponencial, sendo necessário a formulação de modelos empíricos com o objectivo de melhor se poderem ajustar os dados experimentais relativos aos processos de relaxação.

O modelo sugerido por Cole-Cole, corrigia o ajuste para o aumento da largura do pico correspondente à parte imaginária da permissividade, relativo à função de Debye, mas os parâmetros de forma continuavam ajustados para processos de relaxação simétricos.

$$\varepsilon_{CC}^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau_{CC})^{\beta}} \quad (22)$$

Em que $0 < \beta \leq 1$, é o parâmetro que ajusta a largura do pico de relaxação, mas não consegue resolver o problema da assimetria presente nos processos de relaxação, pois se $\beta = 1$, a função é a mesma proposta no Modelo de Debye. Neste modelo, temos o tempo de relaxação de Cole-Cole τ_{CC} , obtido para o pico relativo à curva ε'' que corresponde à de frequência

$$f_p = \frac{1}{2\pi\tau_{CC}}, \text{ e uma frequência angular } \omega_p = \frac{1}{\tau_{CC}}.$$

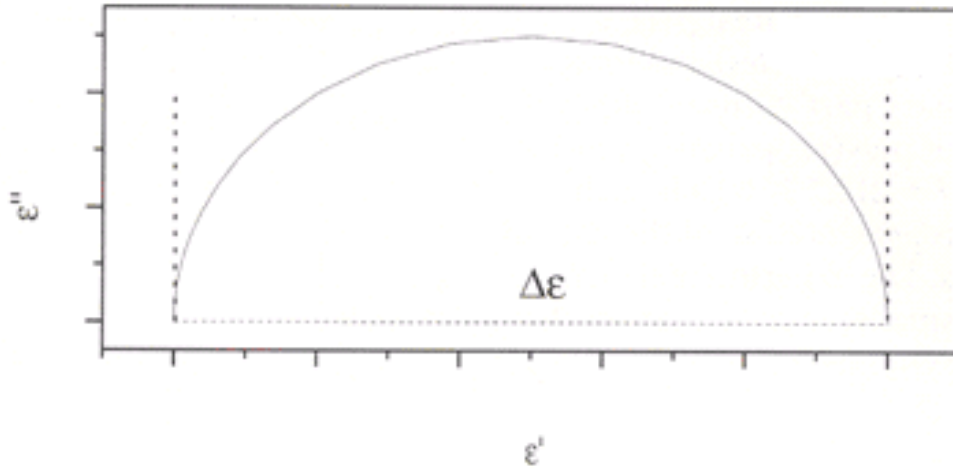


Fig. I.19 – Gráfico Cole-Cole, segundo o modelo Cole-Cole, para $\Delta\epsilon = 1$, $\epsilon_{\infty} = 1$ e $\beta = 0,5$ [Schonbals 2003b]

Com o objectivo de se corrigir a assimetria e a variação da largura visível nos processos de relaxação que ocorrem na zona de transição vítrea, surge o Modelo Cole-Davidson, alterando o modelo anterior.

$$\epsilon_{CD}^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + i\omega\tau_{CD})^{\gamma}} \quad (23)$$

$$\omega_p = \frac{1}{\tau_{CD}} \operatorname{tg} \left[\frac{\pi}{2\gamma + 2} \right] \quad (24)$$

Onde o parâmetro γ é fundamental para corrigir o ajuste devido à forma assimétrica de processo de relaxação.

Como ainda existiam um elevado número de dados experimentais que eram difíceis de ajustar, surge o Modelo de Havriliak-Negami, proposto por Havriliak e Negami [Havriliak 1996]. Este modelo é uma combinação dos dois últimos modelos referidos anteriormente, de acordo com a seguinte função:

$$\epsilon_{HN}^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^{\beta})^{\gamma}} \quad (25)$$

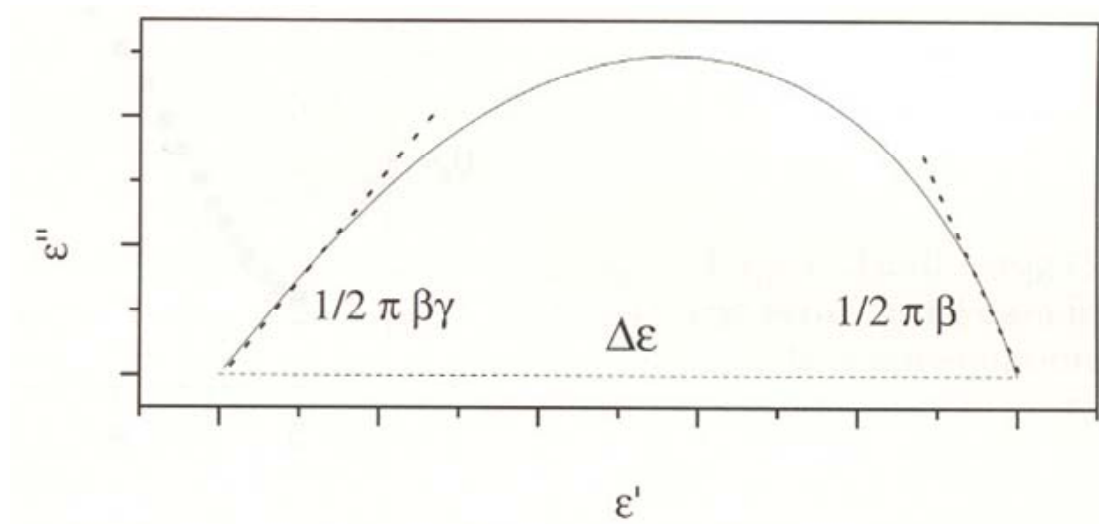


Fig. I.20 – Gráfico Cole-Cole, segundo o modelo de Havriliak-Negami, para $\Delta\epsilon = 1$, $\epsilon_{\infty} = 1$, $\beta = 0,7$ e $\gamma = 0,6$ [Schonhals 2003b]

Onde os parâmetros de forma, β e γ , descrevem tanto a forma simétrica como a assimétrica da parte imaginária de uma função dielétrica, obedecendo às seguintes condições: $\beta > 0$ e $\beta \gamma \leq 1$ [Schonhals 2003b].

Os parâmetros β e γ estão relacionados com o comportamento limite do complexo da permissividade, tanto para as baixas como as altas frequências:

$$\epsilon_s - \epsilon'(\omega) \approx \omega^{\beta} \quad \text{e} \quad \epsilon'' \approx \omega^{\beta}, \quad \text{para } \omega \ll \frac{1}{\tau_{HN}} \quad (26)$$

$$\epsilon'(\omega) - \epsilon_{\infty} \approx \omega^{-\beta\gamma} \quad \text{e} \quad \epsilon'' \approx \omega^{-\beta\gamma}, \quad \text{para } \omega \gg \frac{1}{\tau_{HN}} \quad (27)$$

Estes parâmetros referem-se ao declive que $\epsilon''(\log \omega)$ possui quando se encontra na posição do pico de relaxação máximo, relativamente a frequências baixas/altas.

A Tabela 2.I apresenta a evolução dos Modelos Empíricos, para se conseguir ajustar da melhor forma os dados experimentais de um processo de relaxação.

Tabela I.2 – Compilação dos diferentes modelos no domínio da frequência [Schonhals e Kremer 2003b].

	Permitividade Complexa	Parte real	Parte imaginária
Função do modelo	$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\Delta\varepsilon}$	$\frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty}{\Delta\varepsilon}$	$\frac{\varepsilon''(\omega)}{\Delta\varepsilon}$
Debye	$\frac{1}{1 + i\omega\tau_D}$	$\frac{1}{1 + (\omega\tau_D)^2}$	$\frac{\omega\tau_D}{1 + (\omega\tau_D)^2}$
Cole/Cole	$\frac{1}{1 + (i\omega\tau_{CC})^\beta}$ $0 < \beta \leq 1$	$(1 + \omega\tau_{CC})^\beta \cos(\beta\pi/2) r^{-1}(\omega)$ $r(\omega) = 1 + 2(\omega\tau_{CC})^\beta \cos(\beta\pi/2) + (\omega\tau_{CC})^{2\beta}$	$(\omega\tau_{CC})^\beta \sin(\beta\pi/2) r^{-1}(\omega)$
Cole/Davidson	$\frac{1}{(1 + i\omega\tau_{CD})^\gamma}$ $0 < \gamma \leq 1$	$\cos(\Phi)^\gamma \cos\gamma\Phi$ $\tan\Phi = \omega\tau_{CD}$	$\cos(\Phi)^\gamma \sin\gamma\Phi$ $\tan\Phi = \omega\tau_{CD}$
Havriliak/Negami	$\frac{1}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^\beta)^\gamma}$ $0 < \beta \leq 1$ $0 < \beta\gamma \leq 1$	$r(\omega) \cos[\gamma\psi(\omega)]$ $r(\omega) = \left[1 + 2(\omega\tau_{HN})^\beta \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) + (\omega\tau_{HN})^{2\beta} \right]^{-\gamma/2}$ $\psi(\omega) = \arctan\left[\frac{\sin(\beta\pi/2)}{(\omega\tau_{HN})^{-\beta} + \cos(\beta\pi/2)} \right]$	$r(\omega) \sin[\gamma\psi(\omega)]$

Referências

Anderson, P. (1995). *Science*. **267**: 1915.

Angell, C. A. (1995). *Science*. **267**: 1924.

Bares, J. e Janacek, J. (1965). *Collection Czech. Chem. Commun.* **30**: 1604.

Bello, A., Laredo, E. e Grima, M. (2006). Proceedings of 4th Conference International Dielectric Society and 9th International Conference Dielectric and Related Phenomena, Poznan, 149.

Catálogo Aldrich (2006). Acedido em 11/04/2006, em:

http://www.sigmaaldrich.com/aldrich/brochure/al_pp_applications.pdf.

Catálogo Polyscience (2006). Acedido em 14/04/2006, em:

<http://www.polysciences.com/shop/product.asp?dept%5Fid=300107&pf%5Fid=02452>.

Cole, K. e Cole, R. (1941). *J. Chem. Phys.* **9**: 341.

Costa, L. (1995). *Propriedades Eléctricas de Vidros com alguns Iões de Terras Raras*. Tese de Doutoramento em Física. Departamento de Física - Universidade de Aveiro, Aveiro.

Dionísio, M., Alves, N. e Mano, J. (2004). Mobilidade Molecular Em Polímeros. Em: Melo, J., Moreno, M., Burrows H. e Gil, M. (eds), *Química de Polímeros. Imprensa da Universidade. Coimbra*.

Dionísio, M., Ramos, J. e Williams, G. (1994). *Polymer International*. **32**: 145.

Garwe, F., Schonhals, A. (1996). *Macromolecules*. **29**: 247.

Graça, M. (2001). *Preparação e Estudo de Propriedades de Vidros e Vidros cerâmicos Contendo Cristais de LiNbO₃*. Dissertação de Mestrado - Departamento de Física da Universidade de Aveiro: 19-23.

Havriliak, Jr. (1990). *Sci. Polym Phys Edn.* **28**: 1251.

Havriliak, S. e Negami, S. (1966). *J. Polym. Sci.* **14**: 99.

Hohne, G., Hemminger, W., e Flammersheim, H. (2003). *Differential Scanning Calorimetry*. Springer. Germany.

Ilavsky, M. e Janacek, J.(1965). *Collection Czech. Chem. Commun..* **30**, 883.

Ishida, Y., Amano, O. e Takayanagi, M.(1961). *Kolloid Z..* **176**, 62.

Ishida, Y., Togami, S. e Yamafuji, K. (1968). **222**: 16.

Janacek, J. e Kolarik, J.(1965). *Collection Czech. Chem. Commun..* **30**, 1957.

Kakizaki, M., Murata, K. e Hideshima, T. (1986). *J. Appl. Physics.* **25**: 477.

Kremer, F. e Arndt, M. (1997). Broadband Dielectric Measurement Techniques. Em: Fitzgerald, J. e Runt, J. (eds), *Dielectric Spectroscopy Of Polymeric Materials – Fundamentals and Applications*. American Chemical Society. Washington.

Kremer, F. e Schonhals, A. (2003). Broadband Dielectric Measurement Techniques (10^{-6} Hz to 10^{12} Hz. Em: Kremer, F. e Schonhals, A. (eds), *Broadband Dielectric Spectroscopy Of Polimeric Materials*. Springer. Germany.

Mano, J.F.C. (1996). *Mecanismos de Relaxação Em Polímeros Líquidos Cristalinos de Cadeia Lateral*. Tese de Doutoramento em Química. Instituto Superior Técnico - Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.

Mano, J. (2004). Biomateriais poliméricos. Em: Melo, J., Moreno, M., Burrows H. e Gil, M. (eds), *Química de Polímeros*. Imprensa da Universidade. Coimbra.

Maning, M. e Bell, M. (1940). *Rev. Mod. Phys.* **12**: 215.

McCrum, N., Read, B. e Williams, G. (1967). *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*. John Wiley & Sons Ltd. London.

Mikhailov, G. e Borisova, T. (1964). *Polymer Science, USSR*, **6**: 1971 e 1979.

Ngai, K., Casalini, R., Capaccicooli, S., Paluch, M. e Roland, C. (2005). *Journal of Physical Chemistry*. **109**: 17356.

Ohara, O., Hennecke e M., Fuhmann, J. (1982). *Colloid & Polymer Science*. **260**: 164.

Patterson, G., Jue, P. e Stevens, J. (1990). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. **28**: 481.

Perez, J., Cavaille, J., Díaz-Calleja, R., Ribelles, J., Pradas, M. e Dreus, A. (1991). *Makromol. Chem* **192**: 2141.

Richert, R. e Blumen, A. (1994). Disordered Systems and Relaxation. Em: Richert, R. e Blumen, A. (1994). *Disordered Effects on Relaxation Processes*. Springer-Verlag. Berlin.

Schonhals, A. (2003). Molecular dynamics in Polymer Model Systems. Em: Kremer, F. e Schonhals, A. (eds), *Broadband Dielectric Spectroscopy Of Polymeric Materials*. Springer. Germany.

Schonhals, A. e Kremer, F. (2003a). Analysis of Dielectric Spectra. Em: Kremer, F. e Schonhals, A. (eds), *Broadband Dielectric Spectroscopy Of Polymeric Materials*. Springer. Germany.

Schonhals, A. e Kremer, F. (2003b). Theory of Dielectric Relaxation. Em: Kremer, F. e Schonhals, A. (eds), *Broadband Dielectric Spectroscopy Of Polymeric Materials*. Springer. Germany.

Schultz, J. e Hamied, T. (2002). *Journal of Chromatography A*. **969**: 27.

Schulz, M. e Donth, E. (1994). *J. Non-Cryst. Solids*. **168**: 186.

Sy, J. e Mijovic, J. (2000). *Macromolecules*. **33**: 933.

Tetsutani, T., Kakizaki, M., e Hideeshima, T. (1982). *T. Polym.* **14**: 305.

Tetsutani, T., Kakizaki, M., e Hideeshima, T. (1982). *T. Polym.* **14**: 471.

Wagner, K. (1913). *Am. Physik.* **40**: 4, citado por Bottcher, C. e Bordewick, P. (1978). *Theory of electric polarization*. vol.2. Elsevier. New York.

Williams, G. (1978). *Chem. Soc. Rev.* **62**: 2091.

Williams, G. e Edwards, E. (1996). *Trans. Faraday Soc.* **62**: 1329.

Williams, G. (1996). *Trans. Faraday Soc.* **62**: 2091.

Williams, G. (1997). Theory of Dielectric Properties. Em: Fietzgerald, J., Runt, J. (Eds). *Dielectric Spectroscopy Of Polymeric Materials – Fundamentals and Applications*. American Chemical Society. Washington.

Williams, M., Landel, R. e Ferry, D. (1995). *J. Am. Chem. Soc.* **77**: 3701.

Capítulo II

2.1 – Preparação das amostras

2.1.1 – Obtenção de filmes

Para realizar este trabalho, foi necessário obter amostras dos polímeros a estudar, sob a forma de filme, já que os mesmos se encontravam em pó. Para tal recorreu-se a uma prensa hidráulica. Este equipamento foi desenvolvido por alguns docentes do Departamento de Ciências dos Materiais, da Faculdade de Ciências e Tecnologia, da Universidade Nova de Lisboa. As figuras seguintes ilustram a referida prensa, assim como os acessórios usados para a realização dos filmes.



Fig. II.1 - Controlador de temperatura



Fig. II.2 - Acessórios

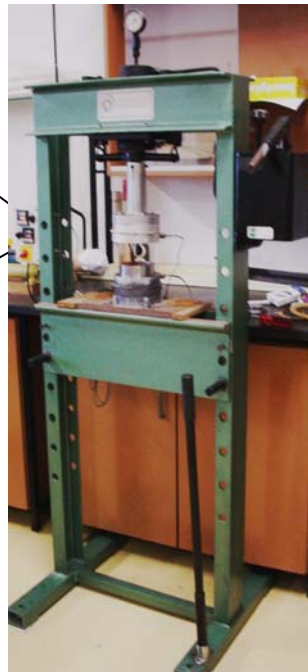


Fig. II.3 - Prensa hidráulica



Fig. II.4 - Sistema hidráulico

Esta prensa é constituída por dois discos metálicos, cada um possuindo uma resistência de aquecimento que pode ser regulada independentemente, através do controlador de aquecimento (Fig. II.1) e por um sistema hidráulico (Fig. II.4) para se regular a pressão, desde

os 0 bar, até os 250 bar. Relativamente aos acessórios (Fig. II.2), foram usados dois tipos de espaçadores, de 35 μm e de 50 μm de espessura, discos de poliéster, discos metálicos, um pequeno cilindro metálico oco, uma pinça metálica e uma pequena espátula. O procedimento para a obtenção dos filmes foi o seguinte:

- definiu-se a temperatura que a prensa deveria atingir, onde cada amostra de polímero a prensar foi prensada, depois de pesada;
- colocou-se um disco de poliéster sobre a face polida do disco metálico;
- por fim colocou-se a amostra e os espaçadores sobre o poliéster;
- sobrepôs-se o outro disco de poliéster e em seguida o disco metálico, tendo o cuidado das faces polidas dos discos metálicos estarem voltadas uma para a outra, formando uma espécie de “sanduíche”;
- a “sanduíche” foi colocada na prensa, sem se aplicar pressão, até se atingir a temperatura seleccionada;
- seguidamente, prensou-se a “sanduíche”, a uma determinada pressão, durante algum tempo (consoante o polímero), mantendo a temperatura;
- desligou-se o sistema de aquecimento e retirou-se a “sanduíche”;
- destacou-se o filme dos discos de poliéster, com o auxílio da pinça;

Se o filme obtido, não era uniforme ou se partiu ao ser destacado, ou se eventualmente, tivesse ocorrido outro problema, o procedimento da prensagem foi repetido, alterando algumas das condições do procedimento experimental tomadas anteriormente.

O volume de cada amostra, nomeadamente do PMMA e do PEMA, foi calculado pelo produto da área pela sua espessura, tendo em conta que a espessura pretendida era de 200 μm , aproximadamente. A partir dos valores de densidade de cada polímero, citados na Tabela I.1, calculou-se, de um modo grosseiro, a massa a medir de cada amostra, já que o valor do raio da amostra foi definido como sendo o raio do disco metálico (15 cm, aproximadamente). Para o

PnBMA, não se efectuaram cálculos de massa, visto ter-se uma reduzida quantidade de polímero, assim tendo-se colocado empiricamente uma pequena quantidade.

O critério da selecção da temperatura de prensagem (T_{pre}), para se obterem filmes teve em conta a temperatura de transição vítrea (T_g), sendo seleccionada T_{pre} superior, no mínimo 60 °C, à T_g , de acordo com cada polímero.

A escolha da T_{pre} teve sempre em conta a inércia térmica da prensa hidráulica, e com a finalidade de se obterem filmes com a melhor qualidade possível, foram feitos ajustes à temperatura de prensagem, nomeadamente para o PMMA e PnBMA.

As alterações feitas tiveram sempre em conta tanto a temperatura a prensar como a pressão aplicada, efectuando-se várias tentativas, até se obter um filme aceitável.

2.1.2 – Metalização dos filmes

Depois de se obterem filmes de cada polímero, fizeram-se moldes utilizando uma transparência, para se proceder à metalização de cada polímero. Cada molde possuía círculos impressos (com diâmetro ligeiramente inferior ao dos filmes dos polímeros) e estes, por sua vez, continham impresso o maior número possível de pequenos círculos (2 cm de diâmetro). Estes pequenos círculos, foram recortados do círculo onde estavam impressos e por fim, cada molde foi sobreposto a cada filme, fixado por cliques.

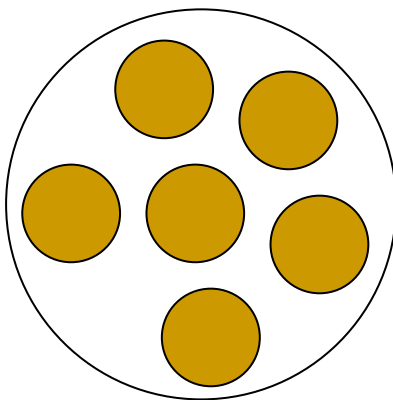


Fig. II.5 – Molde que irá ser colocado sobre o respectivo filme, cujos círculos coloridos representam as superfícies do filme que irão ser metalizadas

Este molde foi feito de modo a metalizar o filme somente nas zonas recortadas da transparência, que iriam ser analisadas, como se ilustra na figura anterior.

Deve ainda ser referido que a metalização foi feita dos dois lados de cada filme, obtendo-se amostras electricamente equivalentes a condensadores de placas planas.

Para se efectuar a metalização, utilizou-se o equipamento Fisons Polaron SG502, através da técnica Sputtring DC. A figura seguinte ilustra o equipamento usado.

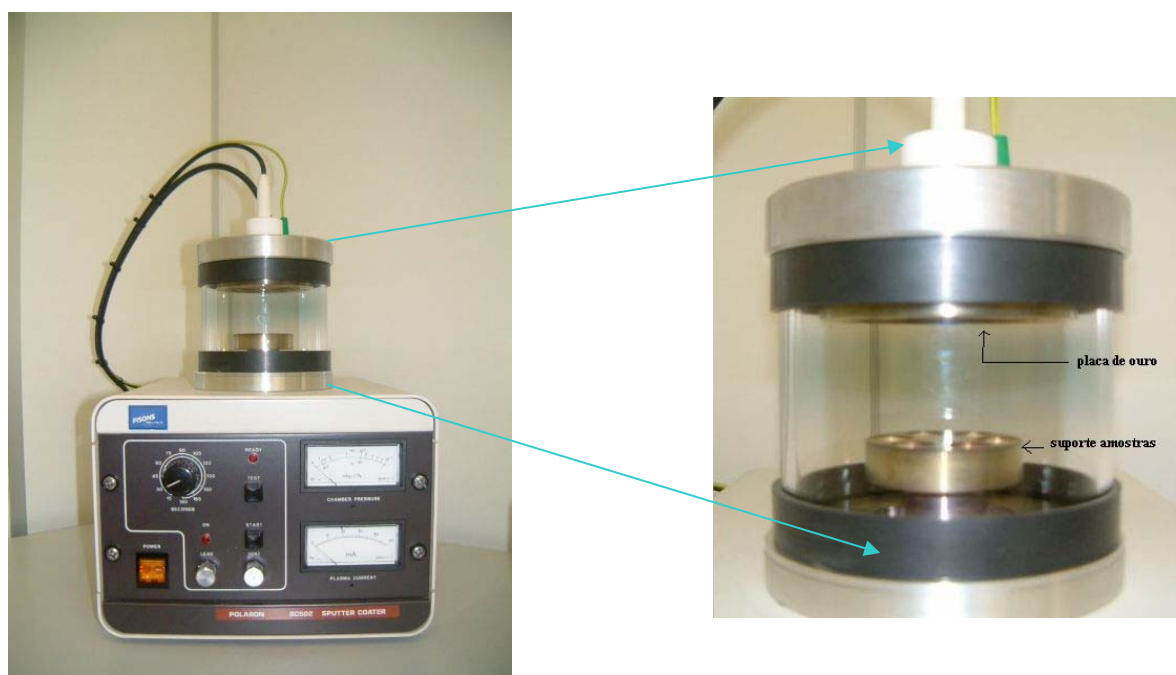


Fig. II.6 – Metalizador Fisons Polaron SG502

O procedimento usado foi o seguinte:

- na campânula ilustrada na figura anterior foi colocado o filme a metalizar;
- sob vácuo, introduziu-se Árgon na campânula e aplicou-se uma corrente eléctrica de intensidade 2 mA, metalizando o filme durante 15 segundos, aproximadamente.



Fig. II.7 – Metalização a ouro das amostras

2.2 – Espectroscopia de Relaxação Dielétrica

Para se fazerem as medidas de Espectroscopia de Relaxação Dielétrica fez-se recurso a um equipamento designado por AIS Alpha Analyzer, versão Alpha-N, e utilizou-se o software da Novocontrol WinDeta.

O equipamento mede a impedância dos materiais, na gama de frequências entre 10^{-1} Hz e os 10^6 Hz, com elevada precisão. As medidas foram realizadas, tendo sempre aplicada uma tensão ac de $1,00\text{ V}_{\text{rms}}$. É indicado, em especial, para materiais com baixos factores de perda, dentro de uma larga gama de frequências.



Fig. II.8 – Analisador Alpha N

A amostra de material a ser medida é introduzida entre dois eléctrodos paralelos de ouro que constituem a célula BDS 1200 (Fig. II.9), formando assim uma célula capacitiva.

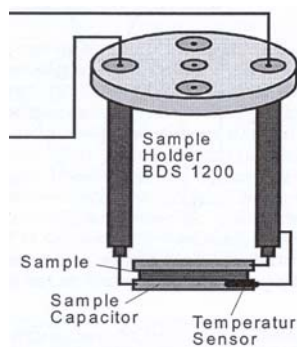


Fig. II.9 – Célula BDS 1200, contendo a amostra entre os eléctrodos (célula capacitiva) e localizando também o sensor de temperatura no eléctrodo inferior [Win Deta 3.3 1998]

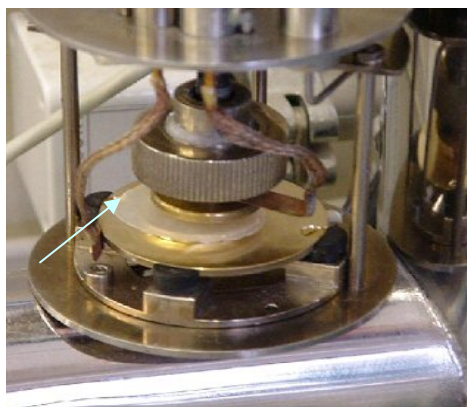


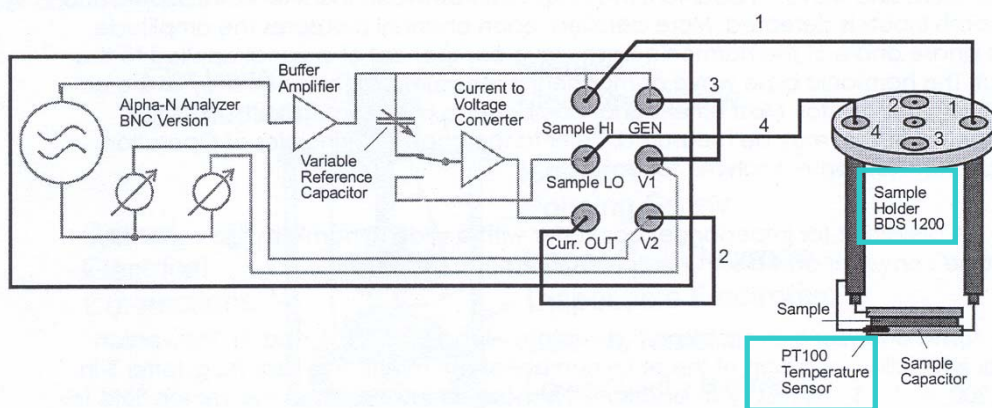
Fig. II.10 – Colocação da amostra entre os eléctrodos de ouro, contidos na célula BDS 1200

Esta célula é colocada dentro de um criostato BDS 1100, de paredes duplas. Entre as paredes do criostato é feito vácuo, a uma pressão próxima dos 0,001 mbar, para garantir isolamento térmico.



Fig. II.11 – Criostato BDS1100

A conexão da célula BDS 1200 ao analisador Alpha é feita através de cabos BNC.



*Fig. II.12 – Esquema da ligação dos cabos BNC entre a célula BDS 1200 e o analisador Alpha N
[Quatro Cryosystem 1998]*

O equipamento utilizado para controlar a temperatura é Quatro Cryosystem da Novocontrol GmbH.



Fig. II.13 – Controlador de Temperatura Quatro

Este equipamento possui dois controladores independentes, o da temperatura e o da pressão do gás de azoto. A temperatura pode ser monitorizada na célula BDS1200, mais propriamente no eléctrodo inferior através de um sensor de platina, Pt100 (Fig. II.12), ou directamente no gás (Azoto).

As medidas efectuadas neste trabalho foram sempre realizadas monitorizando a temperatura na célula, o que permite uma maior precisão (0,01 °C), uma vez que o sensor se encontra mais próximo da amostra.

O controlo da temperatura na célula implica o controlo simultâneo da pressão e da temperatura do azoto à saída do dewar, e do accionamento do módulo de evaporação BDS1320 no seu interior.

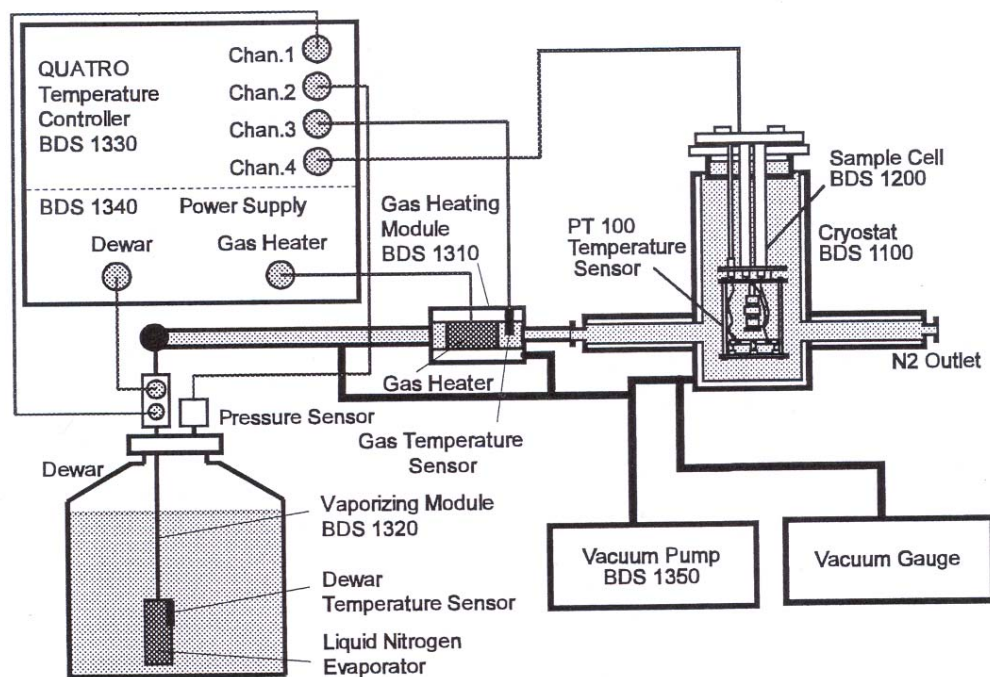


Fig. II.14 – Esquema da conexão do controlador de temperatura Quatro aos restantes módulos [Quatro Cryosystem 1998]

A célula BDS 1200, no interior do criostato BDS 1100, é exposta ao gás aquecido que é evaporado do dewar de azoto líquido.



Fig. II.15 – Dewar de azoto líquido

Os dados são colectados, utilizando todo o equipamento referido e fazendo recurso ao software de controlo e aquisição de dados, WinDeta da Novocontrol, que opera basicamente como descrito em seguida.

O operador fornece um conjunto de definições, que incluem o nome do ficheiro onde se pretende armazenar os dados, a configuração da amostra (Diâmetro(D), espessura(d)), a lista de frequências e número de vezes (2), sob as quais se calcula o valor médio, a lista de temperaturas e critério de estabilização ΔT ($\Delta T_{\min} = 0,01 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [Quatro Cryosystem 1998]) tendo-se optado neste trabalho por $\Delta T_{\min} = 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, por forma a não se efectuarem medidas muito demoradas e ainda a selecção de propriedades medidas, a exportar para posterior análise, tais como a temperatura, ε' , ε'' , $\tan \delta$, entre outras.

Em ensaios isotérmicos, para cada temperatura pré-estabelecida, o sistema aguarda que esteja cumprido o critério de estabilização, após o qual inicia a leitura da impedância, para cada uma das frequências pré-definida. Para ensaios onde a temperatura varia linearmente com o tempo (rampa), o operador fornece a temperatura inicial, final e a velocidade de varrimento.

Os dados colectados vêm dispostos sob a forma de colunas, podendo ser gravados no formato ASCII. É feito o registo da temperatura real da amostra, do tempo, da frequência, da permitividade real, da permitividade imaginária e de um conjunto de propriedades, calculadas a partir da impedância, seleccionadas pelo operador, quando pretende exportar os dados para posterior tratamento.

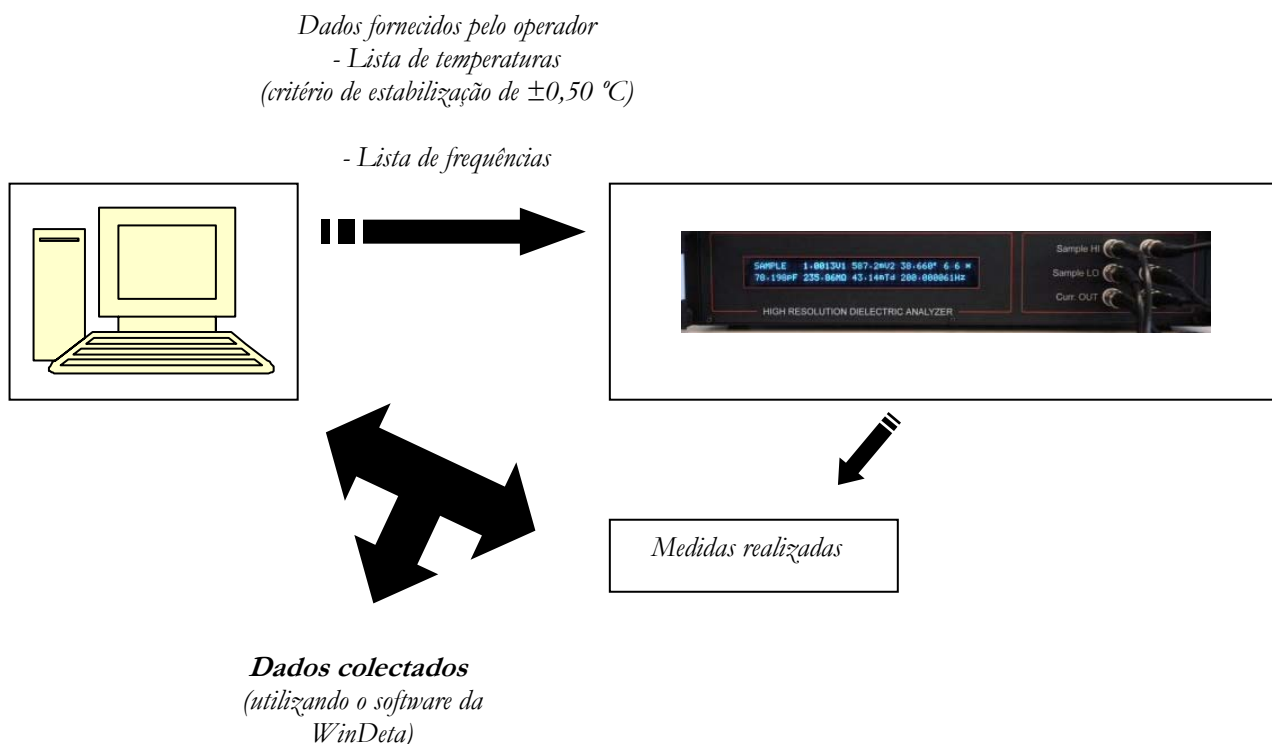


Fig. II.16 – Esquema do processo de recolha de dados, por DRS

Na tabela seguinte exemplifica-se um ficheiro de dados colectado.

Tabela II.1 – Ficheiro de dados

WinDETA log file, 27.1.2005, 14:24												
Sample comment : PEMA 1ª amostra isos 140 a -80 eC 27 Jan 05 apos rampa de subida												
Freq. [Hz]	Temp. [°C]	Cp' [F]	Zp' [Ohm s]	Rspec [Ohms cm]	Tan(Delta)	Eps'	Eps''	Zs' [Ohms]	Zs'' [Ohms]	Cref [F]	Cx [F]	Rx [Ohms]
1,00E +6	1,40E +2	8,22E- 11	1,28E +4	2,12E +6	1,51E-1	5,62	0,85	2,86E+2	-1,89E+3	9,80E- 11	1,40E- 10	1,23E +2
7,94E +5	1,40E +2	8,43E- 11	1,59E +4	2,63E +6	1,50E-1	5,76	0,86	3,48E+2	-2,33E+3	9,80E- 11	1,05E- 10	1,06E +3
6,31E +5	1,40E +2	8,64E- 11	2,00E +4	3,31E +6	1,46E-1	5,90	0,86	4,17E+2	-2,86E+3	9,80E- 11	1,05E- 10	1,05E +3
5,01E +5	1,40E +2	8,86E- 11	2,56E +4	4,23E +6	1,40E-1	6,05	0,85	4,93E+2	-3,52E+3	9,80E- 11	1,05E- 10	1,05E +3
3,98E +5	1,40E +2	9,08E- 11	3,32E +4	5,49E +6	1,33E-1	6,20	0,82	5,75E+2	-4,33E+3	9,80E- 11	9,89E- 11	1,05E +4

2.2.1 – Métodos de análise

Para se analisarem os resultados de espectroscopia de relaxação dielétrica utilizou-se o software da Novocontrol, WinFit. Este método de análise tem como objectivo obter os parâmetros de relaxação dielétrica presentes num determinado material, já que aquele software utiliza funções de relaxação dielétrica do tipo de Havriliak-Negami (HN) [Havriliak 1997]. A equação seguinte difere da equação (25) do Capítulo I apenas na nomenclatura atribuída aos parâmetros de forma. Os parâmetros β e γ atribuídos na referida equação, correspondem a α_{HN} e β_{HN} respectivamente, para a equação (28) aqui descrita. A alteração desta nomenclatura foi devida à utilização dos últimos parâmetros durante todo o estudo das características dos materiais presentes na transição vítrea.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{\left[1 + (i\omega\tau)^{\alpha_{HN}}\right]^{\beta_{HN}}} \quad (28)$$

Em que α_{HN} e β_{HN} são os parâmetros de forma que descrevem a forma do pico da parte imaginária da permissividade (ε'') para frequências inferiores e superiores à frequência correspondente ao máximo do pico, $f_{máx}$. O valor do parâmetro α_{HN} , refere-se à largura do pico de ε'' e o do parâmetro β_{HN} está relacionado com a assimetria de ε'' . A ε_∞ representa o valor da parte real da permissividade quando a frequência tende para um valor infinito, e $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$, a força dielétrica, ε_s a constante dielétrica a baixa frequência.

A equação seguinte ilustra uma função de permissividade complexa incluindo a condutividade, σ_{dc} , num dos termos e, por exemplo, três processos de relaxação distintos [Havriliak 1997]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = -i\left(\frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0\omega}\right)^\delta + \varepsilon_\infty + \sum_{k=1}^3 \left[\frac{\Delta\varepsilon_k}{\left[1 + (i\omega\tau_k)^{\alpha_k}\right]^{\beta_k}} \right] \quad (29)$$

A figura que se segue relaciona o comportamento das partes real e imaginária da permitividade, com os parâmetros de forma. Para baixas frequências e temperaturas elevadas, ϵ'' poderá aumentar abruptamente, devido à contribuição da condutividade dc. Esta é afectada pelo expoente δ , que na maioria das vezes é 1.

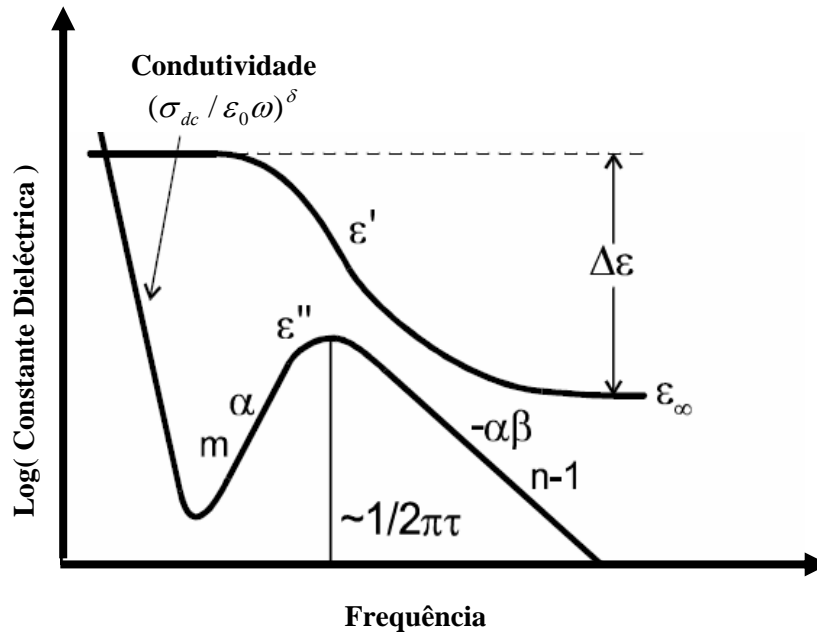


Fig. II.17 – Relação dos parâmetros de forma com as curvas da parte real e imaginária da permitividade [Havriliak 1997]

Para os resultados experimentais obtidos, foram feitas várias tentativas, de forma a adquirir, para cada temperatura, as funções HN que melhor se adaptavam à curva permitividade complexa. As funções HN escolhidas foram aquelas cujos parâmetros, atrás descritos, faziam com que a curva teórica complexa se aproximasse tanto quanto possível da curva experimental (complexa).

Na maior parte das vezes, não houve grande dificuldade no ajuste, com excepção das curvas experimentais obtidas a baixas frequências e altas temperaturas. Nestes casos, verificou-se que a ocorrência simultânea de um alto valor da condutividade e processos de relaxação do tipo Maxwell-Wagner-Sillars dificultava a correcta identificação dos processos na zona das baixas frequências. Assim foi necessário realizar o ajuste alternado da parte real e da parte imaginária da permitividade de forma a levantar a indeterminação presente. O critério utilizado foi o de

se introduzir o valor mínimo de condutividade para que se continuasse a obter um bom ajuste das curvas.

A título de exemplo, irá mostrar-se o resultado do ajuste das curvas imaginária e real da permissividade, nomeadamente para o PnBMA, em que são visíveis dois processos de relaxação distintos.

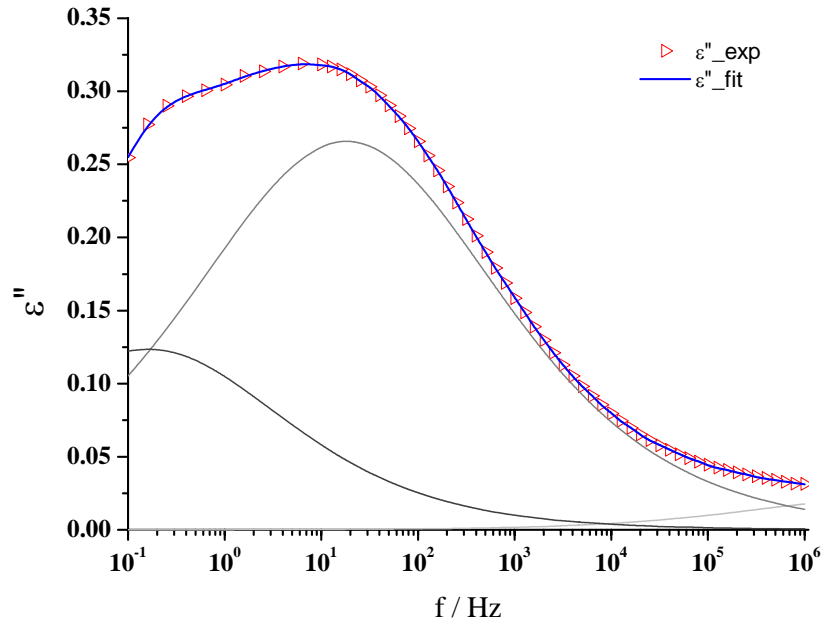


Fig. II.18 – Parte imaginária da permissividade ajustada, no método dos isotérmicos, utilizando o software WinFit, para o PnBMA, a $T=30$ °C

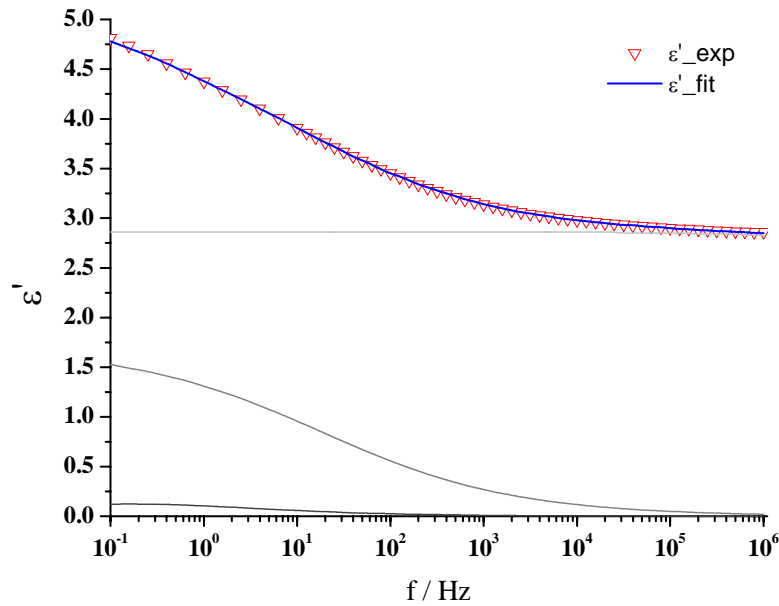


Fig.II.19 – Parte real da permissividade ajustada, no método dos isotérmicos, utilizando o software WinFit, para o PnBMA, a $T=30$ °C

2.3 – Calorimetria Diferencial de Varrimento

Para se fazerem medidas calorimétricas utilizou-se o equipamento Setaram DSC131. As análises térmicas foram efectuadas usando software SETSOFT2000, também da Setaram.

Para ensaios efectuados em temperaturas inferiores à temperatura ambiente, utilizou-se um acessório de arrefecimento contendo azoto líquido, com capacidade de 1,5 litros.



Fig. II.20 – Equipamento DSC131 [DSC131 1999]

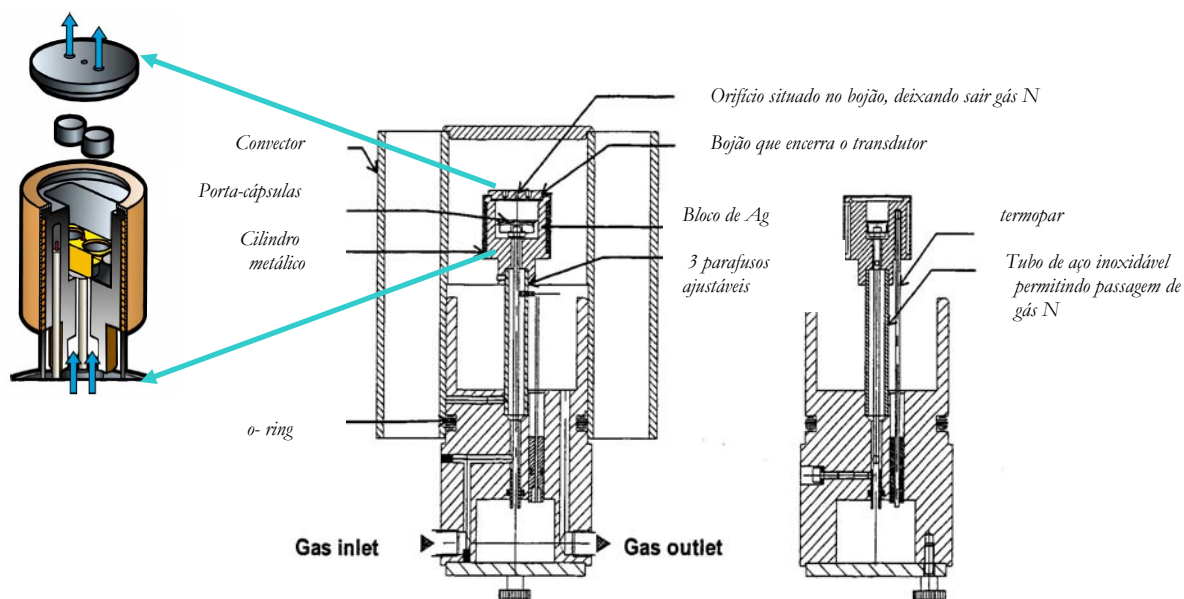


Fig. II.21 – Esquema em corte do DSC131 [DSC131 1999]

Esta “fornalha calorimetrica” está hermeticamente fechada tanto pelo convector, como pelo acessório que contém azoto líquido (usado somente para temperaturas inferiores à do ambiente), sendo a pressão assegurada pelo o-ring.

Quando o convector ou o acessório que contem azoto líquido são retirados, um obturador de protecção fecha o orifício e somente o transdutor a ser usado é indicado [DSC131 1999].

No transdutor encontra-se:

- porta-cápsulas metálico, com espaço para 2 cápsulas;
- dois termopares colocados no porta-cápsulas, mais propriamente sob a base onde assenta cada cápsula, para se fazerem as medidas diferenciais;
- termopar colocado no meio do porta-cápsulas metálico;
- um eixo onde estão conectados quatro fios de ligações.

Neste trabalho foram usadas duas cápsulas de alumínio, cada uma com capacidade de 30 μ l, colocadas no porta-cápsulas, uma contendo a amostra de polímero a analisar e a outra vazia (cápsula de referência). As quantidades colocadas de cada polímero foram as seguintes:

- PMMA – utilizou-se uma amostra de 12,995 mg;
- PEMA - utilizou-se uma amostra de 14,284 mg;
- PnBMA - utilizou-se uma amostra de 12,606 mg;

O DSC131 utilizado efectuou medidas calorimétricas, com uma resolução de 0,4 μ W [DSC131 1999], numa gama de temperaturas compreendidas entre os -40 °C e os 170 °C, sendo a taxa de aquecimento seleccionada para todos os ensaios de 10 °C/min.

2.4 – Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada

As medições de corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC) foram efectuadas no Departamento de Física da Universidade da Aveiro. Este sistema de medição é constituído por [Graça 2001]:

- um criostato de banho para possibilitar medições entre uma gama de temperaturas compreendidas entre os 80 e os 360 K, aproximadamente. A estabilidade térmica é garantida através de uma atmosfera de gás hélio;
- um controlador de temperatura, IT54 Oxford Research, garantindo o controlo da temperatura;
- uma fonte de tensão, High Voltage supply, PS325-SRS, podendo polarizar amostras, entre os 0 a 2500 V;
- um electrómetro Keithley-617, detectando correntes eléctricas compreendidas entre os 10^{-4} e 10^{-14} A;
- um computador equipado com um software para efectuar o registo da corrente em função da temperatura.

2.4.1 – Procedimento Experimental

Antes de se efectuarem medidas de corrente de despolarização termicamente estimulada, tiveram que se preparar amostras de cada filme, do seguinte modo:

- aplicaram-se fios condutores em cada amostra a analisar utilizando cola de prata;
- colocaram-se as amostras na estufa, durante um período de tempo de 15 minutos, aproximadamente;
- analisaram-se as amostras utilizando o método em questão;

A Temperatura de Polarização (T_p) de cada amostra não foi a mesma para os três polímeros. Pretendia-se que, esta fosse 25 °C acima da Temperatura da Transição Vítrea (T_g), de cada um dos polímeros a analisar. Esta opção não foi seguida para o PMMA, visto ter uma T_g de 114 °C, o que implicaria uma temperatura de polarização bastante elevada, cerca de 139 °C,

surgindo a possibilidade do verniz que revestia o aquecedor do criostato, não resistir. Assim, para esta amostra optou-se por uma T_p em superior em 12 °C, aproximadamente, à T_g .

Para o PEMA, fez-se uma medida adicional, em que a T_p era inferior 25 °C, aproximadamente, à T_g .

Relativamente ao campo eléctrico aplicado a todas as amostras foi de $1,0 \times 10^6$ V/m, aproximadamente, com excepção do PnBMA em que o campo aplicado foi de $1,5 \times 10^6$ V/m, tendo-se ainda realizado para este polímero, uma medida adicional aplicando o dobro do campo.

O procedimento experimental utilizado para a realização destas medidas no equipamento já referido foi o seguinte:

- inicia-se o aquecimento do sistema até se atingir a T_p , definida para cada polímero;
- aplica-se a tensão (V), na amostra, durante cerca de 10 minutos, mantendo a T_p ;
- arrefece-se o sistema, até atingir a temperatura pretendida, T_0 , mantendo a tensão aplicada;
- retira-se a tensão aplicada e aquece-se novamente o sistema, até à temperatura final, com uma taxa de aquecimento constante, registando-se os valores de corrente em função da temperatura.

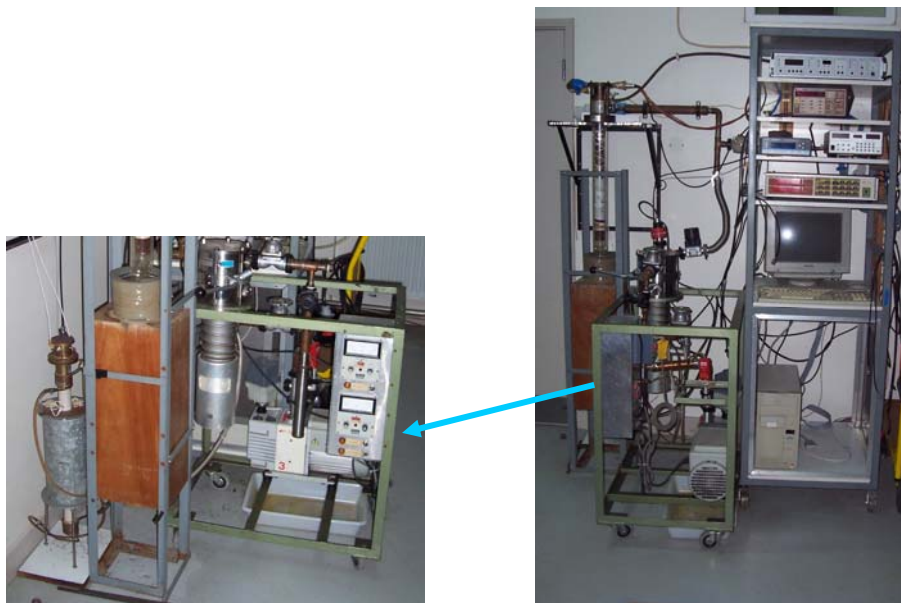


Fig. II.22 – Equipamento utilizado para medir correntes termicamente estimuladas, TSDC

Na tabela abaixo estão ilustrados os valores da tensão e da temperatura de polarização aplicados, de acordo com o polímero.

Tabela II.2 – Características das amostras de cada polímero a analisar e valores de tensão e temperatura de polarização aplicados durante as medidas efectuadas

Polímero	Espessura / μm	Tensão / V	Campo eléctrico / V.m^{-1}	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_p / ^\circ\text{C}$
PMMA	≈ 210	210	$1,0 \times 10^6$	114,6	126
PEMA	≈ 190	190	$1,0 \times 10^6$	71,4	97
	≈ 190	190	$1,0 \times 10^6$	71,4	47
PBMA	≈ 210	320	$1,5 \times 10^6$	24,5	40
	≈ 210	640	$3,0 \times 10^6$	24,5	50

Referências

DSC 131 - Commissioning/Utilisations. (1999). Setaram: 11-16.

Graça, M. (2001). *Preparação e Estudo de Propriedades de Vidros e Vidros cerâmicos Contendo Cristais de LiNbO_3* . Dissertação de Mestrado - Departamento de Física da Universidade de Aveiro: 19-23.

Havriliak, J. e Havriliak, S. (1997). *Dielectric and Mechanical Relaxation in Materials*. Hanser Publ., Munich.

Quatro Cryosystem - Owner's Manual. (1998). Novocontrol GmbH. Germany.

WinFit 2.9 - Owner's Manual. (2000). Novocontrol GmbH. Germany.

WinDeta 3.3 - Owner's Manual. (1998). Novocontrol GmbH. Germany.

Capítulo III

3.1 – Apresentação e Discussão dos Resultados

Neste subcapítulo apresentam-se e analisam-se os resultados obtidos através da realização de medidas de Espectroscopia de Relaxação Dielétrica, Calorimetria Diferencial de Varrimento e de Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada, para cada polímero. O tratamento de resultados e respectiva análise, são feitos após serem apresentados os dados obtidos.

3.1.1 – Obtenção de filmes das amostras

A tabela seguinte apresenta as características dos filmes obtidos. Convém voltar a referir que o procedimento foi sujeito a diversos ajustes até se atingir um filme aceitável, nomeadamente na pressão aplicada, no tempo de aplicação da mesma e na temperatura de prensagem. Assim, os valores apresentados nesta tabela referem-se aos filmes obtidos com melhor qualidade.

Tabela III.1 – Resumo do procedimento efectuada na produção dos filmes e suas características

<i>Polímero</i>	<i>Temperatura de prensagem (T_{pre}) / °C</i>	<i>Pressão aplicada (P) / bar</i>	<i>Tempo / min (mantendo T_{pre} e P)</i>	<i>Características do filme</i>
<i>PMMA</i>	<i>185</i>	<i>100</i>	<i>5</i>	<i>$d \cong 210 \mu m$; Massa $\cong 1,18 g$</i>
<i>PEMA</i>	<i>170</i>	<i>200</i>	<i>50</i>	<i>$d \cong 190 \mu m$; Massa $\cong 0,91 g$</i>
<i>PnBMA</i>	<i>80</i>	<i>50</i>	<i>5</i>	<i>$d \cong 210 \mu m$; Massa $\cong 0,43 g$</i>

3.1.2 – Métodos de Análise

As amostras foram analisadas individualmente, através de medidas envolvendo as técnicas já referidas, isto é, por Espectroscopia de Relaxação Dielétrica (DRS), Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) e medidas de Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (TSDC), para cada poli(metacrilato de n-álquilo) por ordem crescente do grupo álquilo.

3.1.2.1 – Espectroscopia de Relaxação Dielétrica

As medidas de DRS, fornecem informação acerca do comportamento da parte real e imaginária da permissividade em função da frequência aplicada para cada temperatura seleccionada. Este método é designado por Método 1 (Método Convencional dos Isotérmicos).

O outro método de tratamento que é aplicado neste projecto é designado por Método 2 (Método das Frequências Equivalentes) e traduz-se pela translação das frequências obtidas a diferentes temperaturas, T , para outras frequências a uma temperatura fixa padrão, T' , para cada polímero em análise. Esta translação é feita baseada no pressuposto de que os processos de relaxação evidenciam um comportamento arrheniano simples.

Como se sabe, a frequência de relaxação ν , pode ser traduzida pela expressão de Eyring, em que:

$$\nu = \frac{k_B T}{h} \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{RT}\right] = \frac{k_B T}{h} \exp\left[\frac{\Delta S^*}{R}\right] \exp\left[-\frac{\Delta H^*}{RT}\right] \quad (30)$$

Onde ΔG^* corresponde ao valor da energia de Gibbs de activação, ΔH^* ao valor da entalpia de activação, ΔS^* ao valor da entropia de activação, h é a constante de Planck, k_B a constante de Boltzmann e R a constante dos Gases Perfeitos.

A frequência de relaxação de um mecanismo de relaxação $\nu = 1/\tau$, relaciona-se com a frequência, f_p ou f_{\max} , de um pico elementar de Debye da parte imaginária da permissividade, ϵ'' , através da relação seguinte:

$$\omega_p \tau = 1 \Leftrightarrow 2\pi f_p \frac{1}{\nu} = 1 \Leftrightarrow f_p = \frac{\nu}{2\pi} \Leftrightarrow \nu = 2\pi f_p \quad (31)$$

Reescrevendo-se novamente a equação (30):

$$2\pi f_p = \frac{k_B T}{h} \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{RT}\right] \quad (32)$$

onde se obtém uma relação entre a frequência do pico experimental, o valor da energia de activação de Gibbs e a temperatura. Assim podemos converter os resultados experimentais de um espectro obtido a uma determinada temperatura numa escala de energia de Gibbs de activação ΔG^* , da seguinte forma:

$$-\frac{\Delta G^*}{RT} = \ln \frac{2\pi f_p h}{k_B T} \Leftrightarrow \Delta G^* = RT \ln \left[\frac{k_B T}{2\pi f_p h} \right] \quad (33)$$

Vamos agora assumir que um processo de relaxação elementar é caracterizado à temperatura T por uma frequência de pico f_p e por uma energia de activação de Gibbs ΔG^* . Se considerarmos uma temperatura diferente, T' a frequência do pico vai deslocar-se para a frequência, f_p' de acordo com a equação (34). Se assumirmos que a energia de Gibbs permanece constante com a temperatura pode determinar-se o novo valor de f_p' para a temperatura T' , como se ocorresse uma translação da frequência do pico, de f_p , para f_p' , para diferentes temperaturas:

$$\begin{aligned} \Delta G^* &= \Delta G^{*'} \Leftrightarrow \\ RT \ln \left[\frac{k_B T}{2\pi f_p h} \right] &= RT' \ln \left[\frac{k_B T'}{2\pi f_p' h} \right] \Leftrightarrow \\ \left[\frac{k_B T}{2\pi f_p h} \right]^T &= \left[\frac{k_B T'}{2\pi f_p' h} \right]^{T'} \Leftrightarrow \\ f_p' &= \frac{k_B T'}{2\pi h} \left[\frac{2\pi f_p h}{k_B T} \right]^{\frac{T}{T'}} \end{aligned} \quad (34)$$

Como as relaxações sub-vítreas, relaxações β e γ , são caracterizadas por não possuírem movimentos cooperativos entre as cadeias poliméricas, então também possuem uma variação de entropia de activação nula ou próxima de zero. Ora como $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$ então, para estas relaxações, $\Delta G^* \approx \Delta H^*$ e o seu valor será pouco dependente da temperatura.

Usando este método para caracterizar este tipo de materiais, os espectros de relaxação dieléctrica medidos a temperaturas diferentes irão ficar sobrepostos, apresentando uma temperatura T' tomada como padrão.

As vantagens que o Método 2 traz são a fácil percepção, a nível gráfico dos processos sub-vítreos presentes quando se representa os dados experimentais. Também oferece “uma maior rapidez” a tratar os resultados. No entanto, convém reforçar que, este método não dispensa o Método 1, podendo auxiliá-lo na determinação do valor da frequência do pico máximo de ϵ'' a colocar no ajuste das funções HN, pois como já foi referido, na representação gráfica dos dados experimentais através do Método 2 torna-se bastante visível o valor de f_p' . Resolvendo a equação (32) em ordem a f_p e através da relação evidenciada na equação (31) determina-se a frequência de relaxação, ν , característica do material.

Para relaxações que evidenciem cooperatividade entre as cadeias poliméricas, característica dos processos de relaxação α , a entropia de activação é grande, não se podendo assumir que não existe variação da energia de activação de Gibbs. Logo, a aplicação do Método 2 não é tão eficaz no tratamento quantitativo de processos de relaxação não deixando, no entanto, de facilitar a sua interpretação gráfica. Assim, para este tipo de processos de relaxação as curvas da permitividade complexa em função da frequência são ajustadas de acordo com o Método 1, pois a frequência desta relaxação vai-se deslocando para a zona das altas frequências à medida que a temperatura aumenta. Como se sabe, este processo está associado ao fenómeno da *transição vítrea*, tendo uma dinâmica associada à mobilidade segmental (cada segmento move-se em consonância com a sua vizinhança), tornando mais difícil a identificação dos parâmetros desta transição.

Complicando ainda mais o estudo, quando se está a temperaturas acima da T_g , verifica-se o fenómeno de acoplamento $\alpha\beta$, em que os processos α e β independentes coalescem num só, alterando toda a dinâmica até aqui presente, havendo vários cenários possíveis.

A análise dos resultados da permitividade complexa em função da frequência permitem efectuar uma caracterização dos processos de relaxação presentes no material, que será confirmada e completada após tratamento de resultados. Este é efectuado segundo o Método 1 e o Método 2 comparando posteriormente os parâmetros que caracterizam os processos de relaxação presentes na amostra, validando o Método 2 para fazer estes tipos de estudos.

No estudo do acoplamento $\alpha\beta$, onde os processos α e β se podem juntar para dar origem a um único processo, interessa determinar até que temperatura é que estes processos mantêm a sua individualidade, antes de se juntarem para formarem um único processo de relaxação. Em geral, quando dois processos ocorrem numa mesma zona de frequência, o pico da permitividade imaginária resultante pode ser ajustado por:

- um único pico assimétrico HN;
- dois picos simétricos HN, com diferentes forças de relaxação.

Deste modo, procurou-se determinar a temperatura do início do processo $\alpha\beta$ utilizando-se, tanto quanto possível na zona do acoplamento, dois picos simétricos até ser inviável tal objectivo e se optar por utilizar uma única função HN assimétrica (i.e. $\beta_{HN} \neq 1$).

Nos processos $\alpha\beta$, na caracterização das curvas da permitividade complexa, para os polímeros em estudo, não foi possível a atribuição do valor um ao parâmetro de forma β_{HN} , pois o pico correspondente ao valor de frequência máxima não ficava ajustado, observando-se a sua diminuição com o aumento da temperatura.

Para todos os polímeros é descrita graficamente a variação da força de relaxação e do parâmetro α_{HN} com a temperatura. De acordo com a equação (29), descrita no capítulo anterior, para a função da permitividade complexa, que inclui a condutividade σ_{dc} num dos termos e ainda o valor da permitividade para uma frequência elevada, ε_{∞} . (neste caso para três funções HN)

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = -i \left(\frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0 \omega} \right)^{\delta} + \varepsilon_{\infty} + \sum_{k=1}^3 \left[\frac{\Delta\varepsilon_k}{[1 + (i\omega\tau_k)^{\alpha_k}]^{\beta_k}} \right]$$

Assim, nos gráficos que representam a intensidade da força de relaxação, $\Delta\epsilon$, com a temperatura T , virá representado o valor correspondente a ϵ_∞ , para cada polímero em estudo.

3.1.2.1.1 – Cálculo da Energia de activação E_a

As relaxações subvítreas são processos termicamente activados, pelo que a dependência dos tempos de relaxação τ , são do tipo Arrhenius, isto é, varia segundo [Schonhals 2003]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B \cdot T}\right) \quad (35)$$

onde τ_0 é o tempo de relaxação para frequência infinita, sendo para um processo activado termicamente da ordem dos 10^{-13} a 10^{-12} s, k_B é a constante de Boltzmann e E_a corresponde à energia de activação. Como $\tau = \frac{1}{\omega_p} = \frac{1}{2\pi f_{Max}}$, a equação anterior transforma-se

$$\frac{1}{2\pi f_{Max}} = \frac{1}{f_0} \exp\left(\frac{E_a}{k_B \cdot T}\right) \Leftrightarrow \frac{1}{f_{Max}} = \frac{2\pi}{f_0} \exp\left(\frac{E_a}{k_B \cdot T}\right) \Leftrightarrow f_{Max} = \frac{f_0}{2\pi \cdot \exp\left(\frac{E_a}{k_B \cdot T}\right)} \Leftrightarrow$$

$$\ln(f_{Max}) = \ln\left(\frac{f_0}{2\pi}\right) - \frac{E_a}{k_B \cdot T} \quad (36)$$

Como $k_B = \frac{R}{N_A}$, sendo o R a constante dos gases perfeitos e N_A o número de Avogadro, é comum representar-se a equação (36) da seguinte forma:

$$\ln(f_{Max}) = \ln\left(\frac{f_0}{2\pi}\right) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (37)$$

Deste modo, para um processo secundário (processos gama ou beta), se f_0 se encontra compreendido entre valores de 10^{12} e 10^{13} Hz, diz-se que o processo é termicamente activado

e está associado a uma mobilidade individualizada e localizada. Por outro lado, se f_0 tiver valores superiores a 10^{16} Hz, revela a existência de uma entropia de activação, estando o processo de relaxação associado a mecanismos mais complexos, onde a E_a pode atingir valores compreendidos entre os 40-50 kcal.mol⁻¹, para o caso da relaxação β em polissacarídeos [Einfeldt 2001] ou em polímeros onde se verifica um restringimento da mobilidade conformacional da cadeia principal [Calleja 1993].

A determinação da E_a é feita simplesmente a partir da variação do máximo da frequência com a temperatura. Para se identificar qual o tipo de comportamento de um processo de relaxação é comum representar-se o $\log(f_{\max}/Hz)$ em função do inverso da temperatura, $\frac{1000}{T}/K^{-1}$ respectivamente. Quando a representação anterior originar uma recta ($y = mx + b$), podendo ser descrita através da lei de Arrhenius, partindo da equação (37) convertendo-a para log, segundo $\log x = \frac{\ln x}{2.303}$ obtém-se:

$$\text{Log}(f_{\max}) = \text{Log}(f_0) - \frac{E_a}{2.303 \times 1000 \times R} \cdot \frac{1000}{T} \quad (38)$$

Para o cálculo da E_a e f_0 utilizam-se as expressões seguintes:

$$E_a / \text{kcal.mol}^{-1} = \frac{2.303 \times |m| \times R}{4.18} \quad (39)$$

$$f_0 / \text{Hz} = 2\pi 10^b \quad (40)$$

Em que, m e b correspondem ao declive da recta e à ordenada na origem e R é a constante dos gases perfeitos, possuindo o valor de 8.314 J.mol⁻¹. O valor 4.18 presente na equação (39) corresponde ao factor de conversão de Joule para caloria.

Para representações que se afastam da linearidade, a dependência de $\log(f_{\text{máx}} / \text{Hz})$ com $\frac{1000}{T} / \text{K}^{-1}$ pode ser descrita segundo a equação de Vogel-Fulcher-Tamman-Hesse, VFTH, ocorrendo normalmente para processos de relaxação vítreo [Schonals 2003].

$$\ln f_{\alpha} = \ln f_0 - \frac{A}{T - T_0} \quad (41)$$

onde, f_0 é da ordem de 10^{10} a 10^{12} Hz, T_0 é definido como Temperatura de Vogel, encontrando-se 30 a 70 K abaixo de T_g sendo interpretada como a temperatura de transição vítrea para um vidro ideal, obtida quando a velocidade de arrefecimento fosse infinitamente pequena. A equação representada em (41), pode ser representada de outra forma, de acordo com a equação Williams-Landel-Ferry (WLF),

$$\ln \frac{f_{\alpha}(T)}{f_{\alpha}(T_{\text{ref}})} = - \frac{C_1(T - T_{\text{ref}})}{C_2 + T - T_{\text{ref}}} \quad (42)$$

onde, T_{ref} corresponde à temperatura de referência, C_1 e C_2 são designados parâmetros de WLF, sendo $C_2 = T_{\text{ref}} - T_0$. Estes parâmetros, têm sido alvo de discussão na medida em que deveriam ser universais e dependem das características do próprio material, portanto $T_{\text{ref}} = T_g$ [Ferry 1980]. Esta equação tem por base a teoria do volume livre, que pressupõe que a mobilidade molecular a uma determinada temperatura depende da fracção de volume livre, para essa mesma temperatura.

Nos processos descritos pela equação (41), a energia de activação varia com a temperatura e o valor da mesma para cada temperatura corresponde ao da primeira derivada :

$$E_a = -R \frac{\partial \ln f}{\partial (1/T)} \quad (43)$$

Sendo possível determinar a dependência da E_a com uma temperatura, T:

$$E_a(T) = \frac{R.B}{\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)^2} \quad (44)$$

Neste trabalho, para processos de tempos de relaxação não lineares, a dependência da energia de activação fez-se sempre relativamente à temperatura de transição vítrea, T_g , sendo esta estimada a partir da substituição de $\tau = 100 \text{ s}$, na equação (35). De acordo com o referido no capítulo anterior, T_g pode definir-se de uma forma empírica como sendo a temperatura em que um material apresenta uma viscosidade na ordem dos 10^{13} Poise, apresentando um tempo de relaxação na ordem dos 100 s [Richert 1994]. Determinando os valores de T_g e $E_a(T_g)$, pode também calcular-se o índice de fragilidade, m de acordo com a expressão seguinte [Ngai 1991]:

$$m = \frac{\partial \log \tau}{\partial (T_g / T)_{T=T_g}} = \frac{E_a(T_g)}{\ln 10 RT_g} \quad (45)$$

De acordo com o comportamento das propriedades comuns das substâncias vitrificáveis, assim como a viscosidade, estas podem ser classificadas em fortes ou frágeis. Esta classificação foi proposta, tendo em conta a representação do logaritmo da viscosidade em função do quociente entre T_g e T , para $\frac{T_g}{T}$ compreendido entre os valores 0 e 1. Assim, os materiais fortes são aqueles que evidenciam na representação anterior um comportamento linear, tipo arrheniano e os materiais frágeis manifestam um afastamento acentuado à linearidade, comportamento não-arrheniano. Esta diferença de comportamento reflecte a estabilidade estrutural do material, para pequenas variações de temperatura [Angell 1991].

A fragilidade é uma medida da sensibilidade, que um determinado material vitrificável apresenta em alterar a sua configuração estrutural, para pequenas variações de temperatura. Esta grandeza será tanto maior, quanto maior for o afastamento ao comportamento de Arrhenius, e é normalmente quantificada através do índice de fragilidade, m descrito pela equação (45).

Vidros infinitamente fortes apresentam um $m \cong 15 - 16$ [Ngai 1991]. Este limite para o índice de fragilidade advém do facto que os vidros fortes são caracterizados por um τ com comportamento arrheniano e um factor pré-exponencial $\tau_0 \cong 10^{-13} - 10^{-14}$ s, e do tempo de relaxação à temperatura de transição vítrea ser de 100 s [Correia 2002].

3.1.2.2 – Calorimetria Diferencial de Varrimento

Neste trabalho, a técnica de DSC, foi utilizada somente para determinar a Temperatura de Transição Vítrea (T_g) para estes polímeros, tendo sido os ensaios efectuados a uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto. Deve ainda ser referido que estas análises foram feitas aos polímeros, utilizando amostras dos produtos tal como fornecidos comercialmente e sob a forma de filme.

Como os valores obtidos das duas medidas efectuadas a cada polímero, são próximos, garante-se que não foram alteradas as propriedades dos polímeros durante as medições usando a técnica de DRS.

3.1.2.3 – Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada

A técnica de medida de Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada, teve como principal objectivo a confirmação dos resultados das duas técnicas referidas anteriormente. Os gráficos relacionam a variação da intensidade da corrente de despolarização em função da temperatura, após ter-se retirado o campo eléctrico aplicado. Estes resultados irão ser comparados com os obtidos para a Espectrometria de Relaxação Dieléctrica, no subcapítulo seguinte, nomeadamente os que relacionam a variação da permitividade com a temperatura, para baixa frequência.

3.1.3 – Poli(metacrilato de metilo) PMMA

3.1.3.1 – Espectroscopia de Relaxação Dieléctrica (DRS)

Método 1 – método convencional dos isotérmicos

As medidas efectuadas ao PMMA através desta técnica, foram realizadas num intervalo de temperaturas entre os -50 °C e os 160 °C.

Nas figuras apresentam-se as partes real (III.1) e imaginária (III.2) da permissividade complexa, em função da frequência, para diferentes temperaturas. Uma primeira análise permite concluir a existência de dois mecanismos de relaxação: um pouco intenso a frequência muito elevada, e outro, mais nítido e visível na janela de frequências e temperaturas estudadas. É evidente o deslocamento da frequência de relaxação à medida que a temperatura aumenta (figura III.3), conforme se tinha referido anteriormente.

Na figura III.4 é apresentado um corte isocrónico a 1 kHz, observando-se um pico anormalmente largo correspondendo à sobreposição dos dois processos, α e β .

Para a série de polímeros analisada, o intervalo de temperaturas é suficiente para se caracterizar, de uma forma aceitável, o processo de relaxação γ . Este processo não aparece muito divulgado na literatura, tornando a sua caracterização uma mais valia.

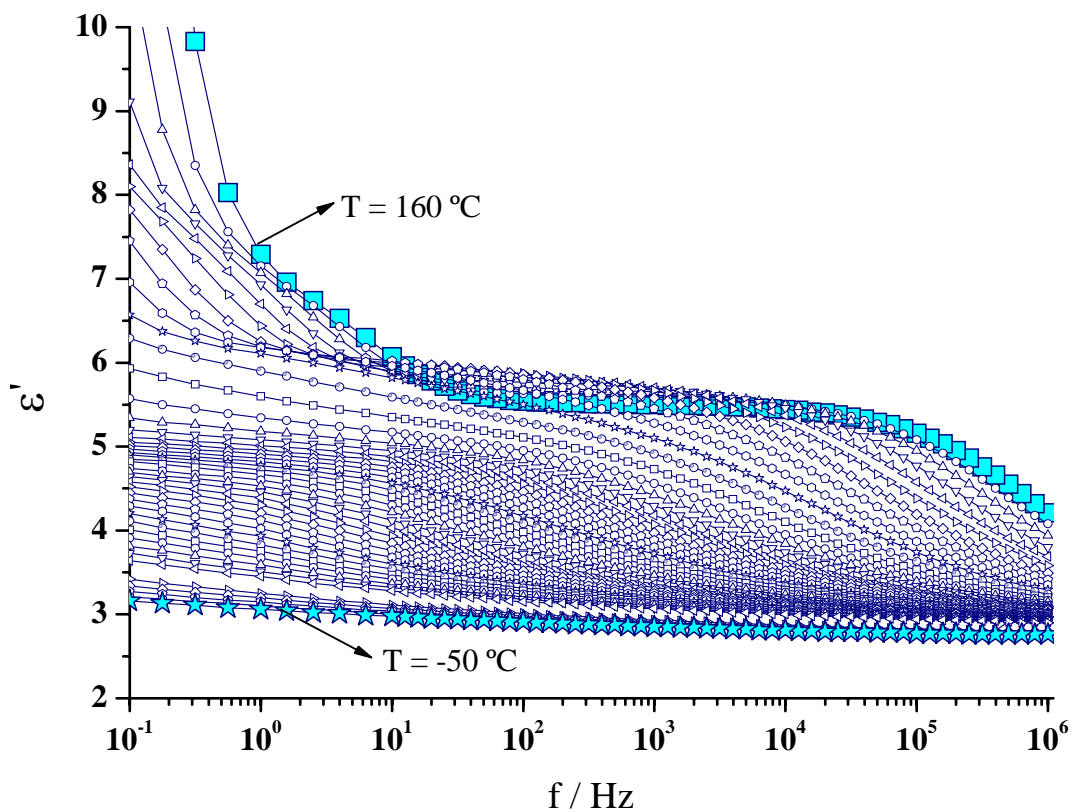


Fig. III.1 – Parte real da permissividade do PMMA em função da frequência, no intervalo de temperaturas de -50 °C a 160 °C (Método 1). Seleção de temperaturas diferindo 5 °C entre cada medida

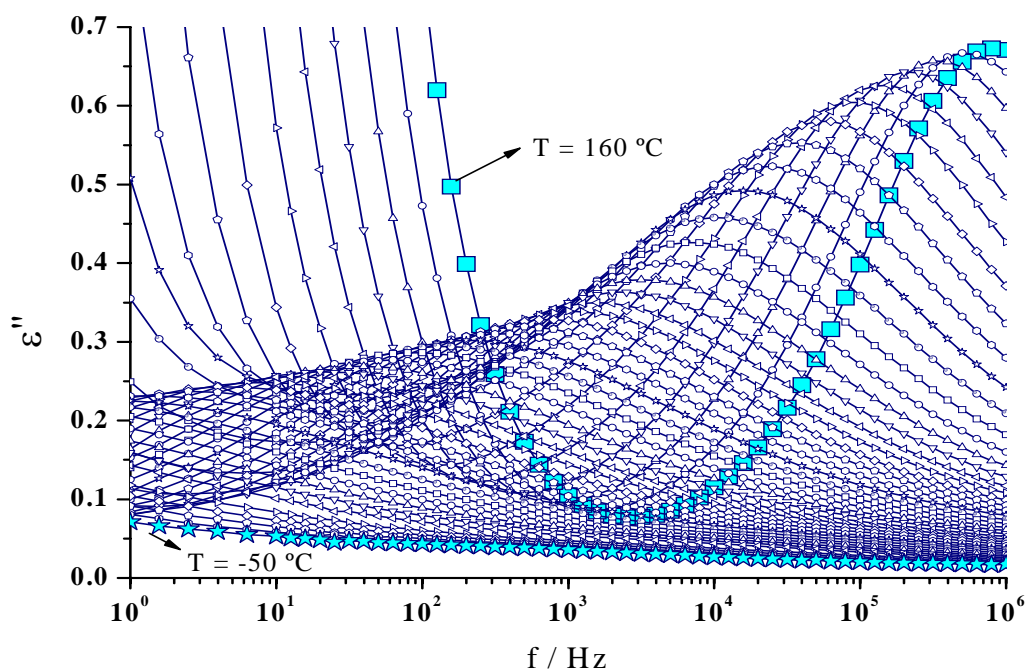


Fig. III.2 – Parte imaginária da permissividade do PMMA em função da frequência, no intervalo de temperaturas de -50 °C a 160 °C (Método 1). Seleção de temperaturas diferindo 5° C entre cada medida

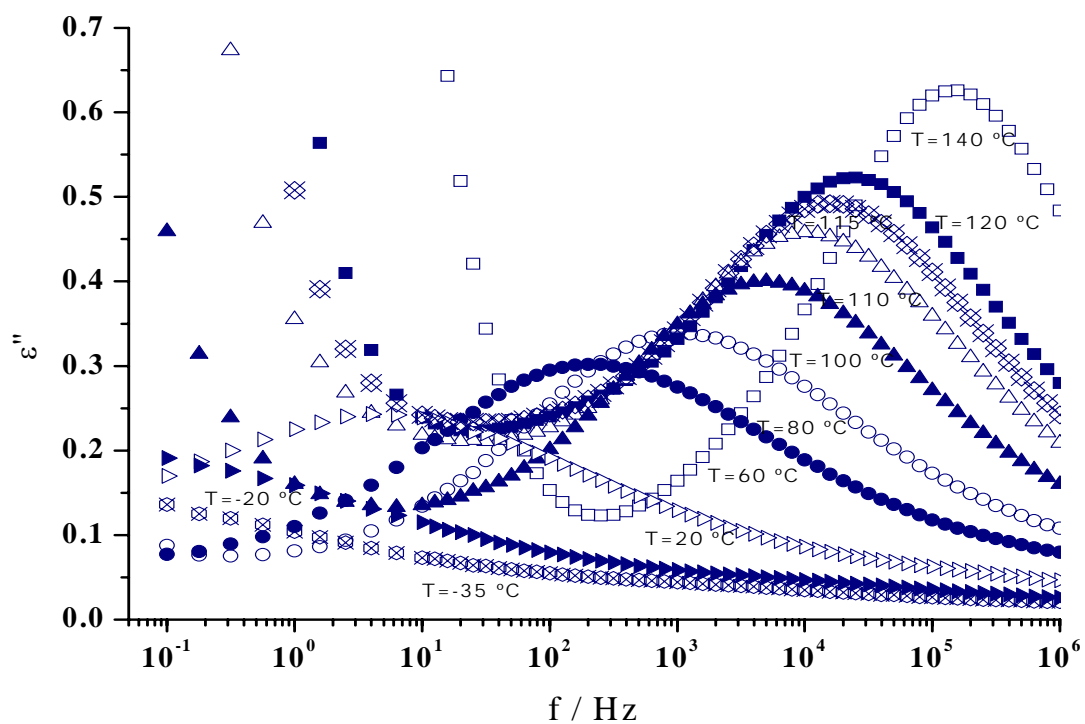


Fig. III.3 – Parte imaginária da permissividade do PMMA em função da frequência, para as temperaturas $T = -35^{\circ}\text{C}$, $T = -20^{\circ}\text{C}$, $T = 20^{\circ}\text{C}$, $T = 60^{\circ}\text{C}$, $T = 80^{\circ}\text{C}$, $T = 100^{\circ}\text{C}$, $T = 110^{\circ}\text{C}$, $T = 115^{\circ}\text{C}$, $T = 120^{\circ}\text{C}$, $T = 140^{\circ}\text{C}$ (Método 1)

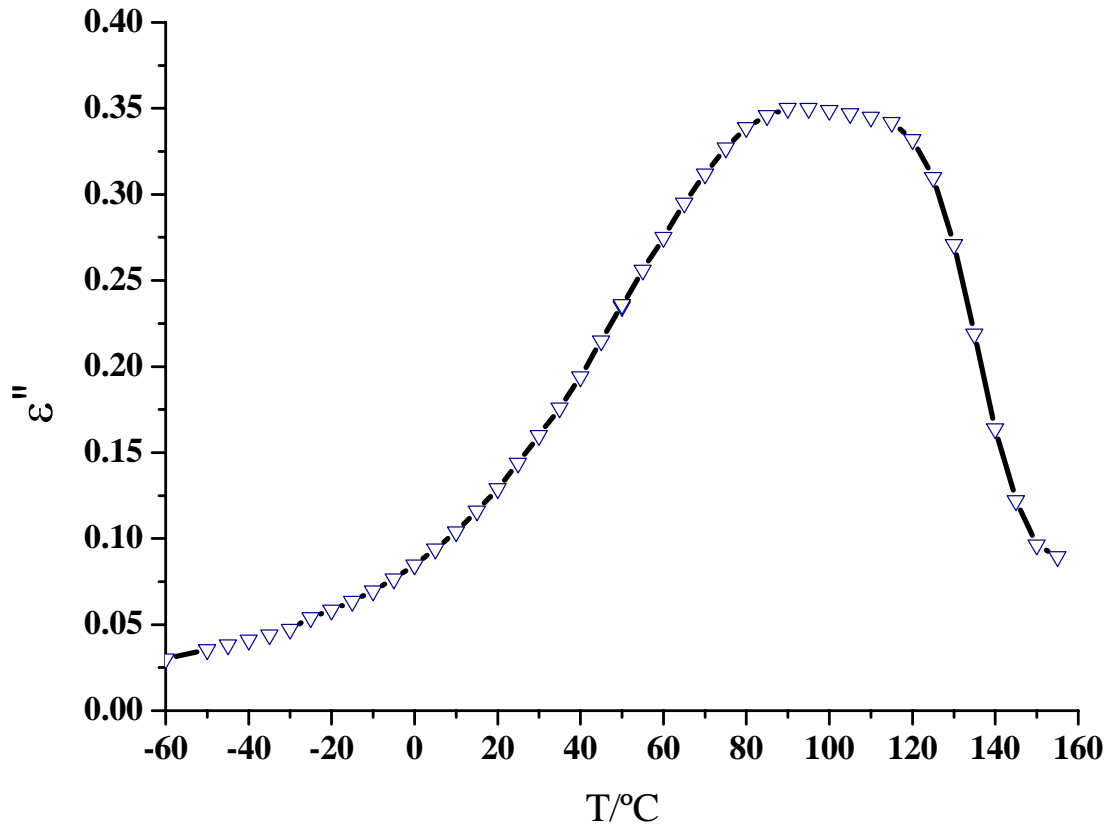


Fig. III.4 – Parte imaginária da permissividade em função da temperatura, a $f=1\text{kHz}$, para o PMMA

Após terem sido ajustadas, através da equação HN (28) as partes real e imaginária da permissividade e usando os valores dos parâmetros de caracterização, dos processos de relaxação obtidos, pode fazer-se uma discussão acerca da dinâmica destes processos em especial na zona da transição vítrea.

O Mapa de Relaxação do PMMA, efectuando o tratamento dos dados experimentais através do Método 1 encontra-se representado na figura III.5.

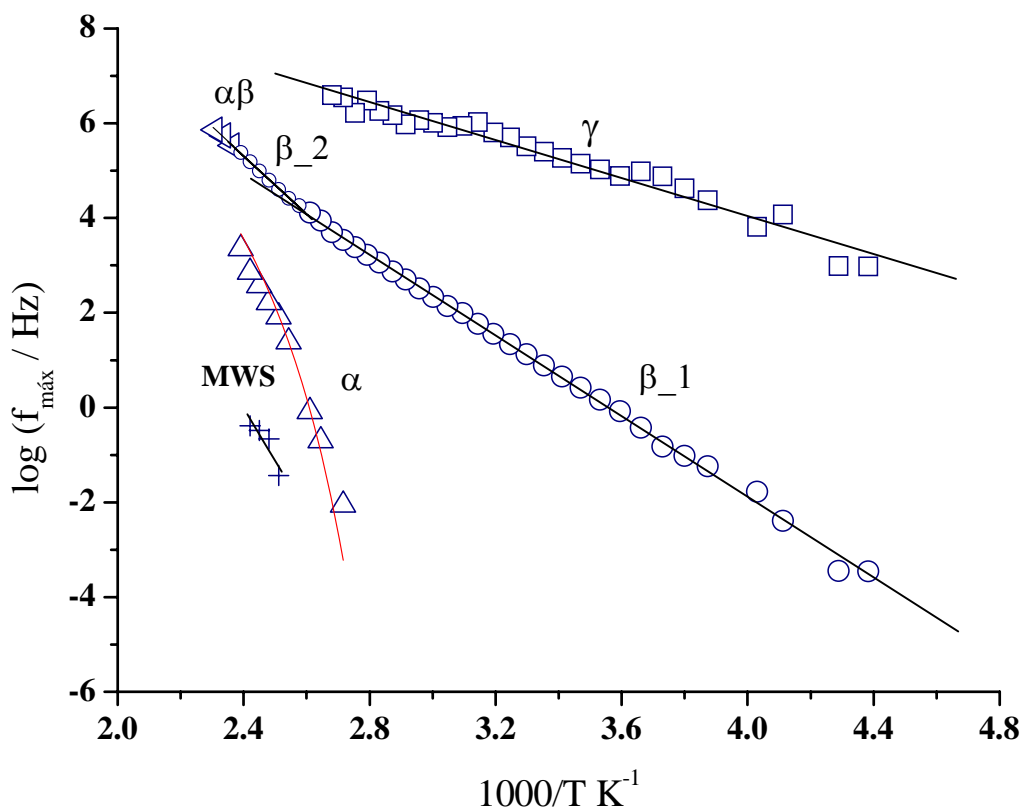


Fig. III.5 – Dependência da frequência de relaxação com o inverso da temperatura, para o PMMA (Método 1)

De acordo com a representação anterior verifica-se que o processo β se caracteriza por apresentar dois regimes, um compreendido entre $T = -45\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ e outro entre $T = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T = 155\text{ }^{\circ}\text{C}$, designados por β_1 e β_2 respectivamente. A observação de dois regimes para o processo β também está presente na literatura estando a temperatura de separação destes compreendida entre $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente [Sy 2000].

Seguidamente irá apresentar-se uma tabela com os valores dos parâmetros de relaxação e da energia de activação obtidos. O cálculo da energia de activação foi realizado de acordo com as equações (38) e (39), para os processos β e γ .

Tabela III.2 – Apresentação dos resultados, para processos do PMMA com comportamento linear de tempos de relaxação, para o PMMA, segundo o método 1.

		$(f_0 \pm \Delta f_0)$ / Hz	$(E_a \pm \Delta E_a)$ / kcal.mol ⁻¹	$\Delta\epsilon$	R	MÉTODO 1
Processos de Relaxação	γ	$(7.3 \pm 4.0) \times 10^{12}$	9.2 ± 0.3	$[0.2 : 0.3]$	0.983	
	β	$(8.6 \pm 20) \times 10^{15}$	19.5 ± 0.1	$[1.6 : 2.9]$	0.999	
		$5.8 \times 10^{20} *$	$28.0 *$		*	
	$\alpha\beta$	$7.0 \times 10^{20} *$	$28.1 *$	$[2.3 : 2.6]$	*	

* - estes resultados não vêm afectados de incerteza, devido a terem sido obtidos a partir de uma recta definida por poucos pontos experimentais

O processo β apresenta um comportamento de tempos de relaxação em função do inverso da temperatura do tipo Arrhenius, assim como o processo γ , também referido por outros autores [Dionísio 1994]. Os valores de E_a destes processos estão muito próximos dos existentes na literatura:

- processo γ - 9.6 kcal.mol⁻¹ [Cessorulli 2001]; 9.0 kcal.mol⁻¹ [Mikhailov 1964]; 8.2 kcal.mol⁻¹ [Dobrushowska 2004];
- processo β (para $T < T_g$) - 21 kcal.mol⁻¹ [Floudas 1995]; 20.2 kcal.mol⁻¹ [Dionísio 1994]; 19 kcal.mol⁻¹ [Sy 2000]; 18.9 kcal.mol⁻¹ [Beiner 2001]; 17.7 kcal.mol⁻¹ [Garwe 1996].

Fazendo uma breve caracterização ao processo de relaxação Maxwell-Wagner-Sillars, MWS, presente no PMMA, este apresenta valores de E_a e f_0 aproximadamente iguais a 50.6 kcal.mol⁻¹ e 1.9×10^{27} Hz, respectivamente.

Relativamente ao processo de relaxação α é notório que o comportamento dos tempos de relaxação deste processo varia de acordo com a equação VFTH obtendo os parâmetros descritos na tabela III.3.

Tabela III.3 – Parâmetros de caracterização dos processos α do PMMA através do ajuste obedecendo à equação VFTH

	α
$\log f_0 \pm \Delta \log f_0$ / Hz	10.7 ± 0.2
f_0 / Hz	5.0×10^{10}
E_a / kcalmol ⁻¹	148
T_g / °C	99.4
$T_0 \pm \Delta T_0$ / K	318 ± 1
$\Delta \varepsilon$	[0.05 : 3.4]
R^2	0.93

Analisando os dois gráficos seguintes, surge a ideia que o regime β é substituído pelo regime $\alpha\beta$ altamente influenciado pelo processo α , pois $\Delta\varepsilon_{\alpha\beta}$ vai diminuindo de uma forma linear com o aumento da temperatura, característica de um processo α , conforme se visualiza na figura III.6 (estrelas).

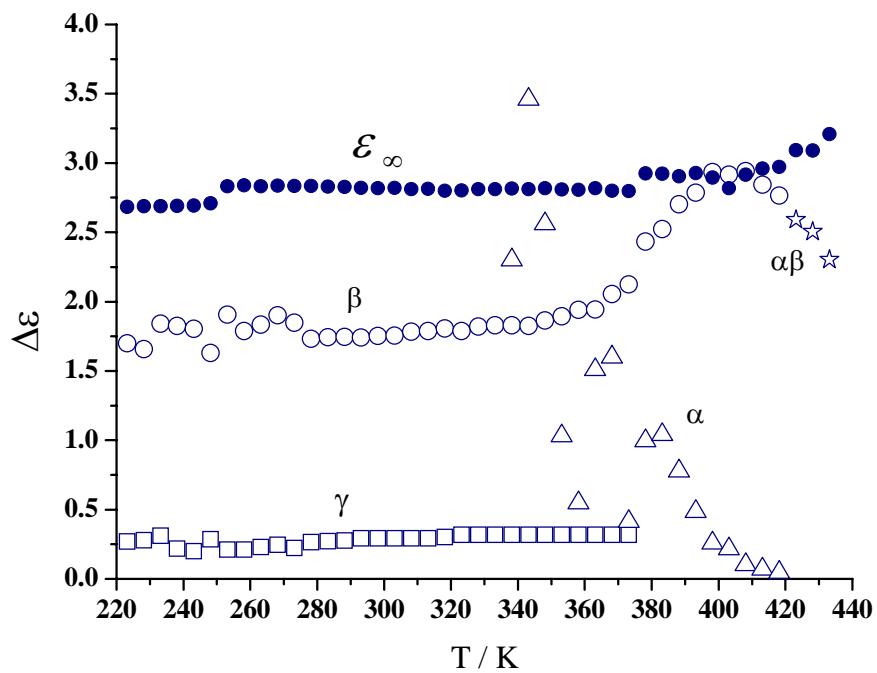


Fig. III.6 – Variação de $\Delta\varepsilon$ em função da temperatura, para o PMMA (Método 1)

Para temperaturas acima dos 400 K, verifica-se um decréscimo da intensidade da força de relaxação do processo β , o que provavelmente marca a interferência, para $T > 420$ K, do processo α na dinâmica deste sistema polimérico, originando posteriormente o processo $\alpha\beta$.

Relativamente à intensidade da força de relaxação para o processo γ , este não sofre grandes variações. Relativamente ao processo de relaxação β este mantém-se constante inicialmente, aumentado para $T > 340$ K, mostrando uma ligeira descida para $T > 400$ K. O processo α evidencia um decréscimo de $\Delta\epsilon_\alpha$ com o aumento da temperatura, assim como a intensidade da força de relaxação relativa ao processo $\alpha\beta$.

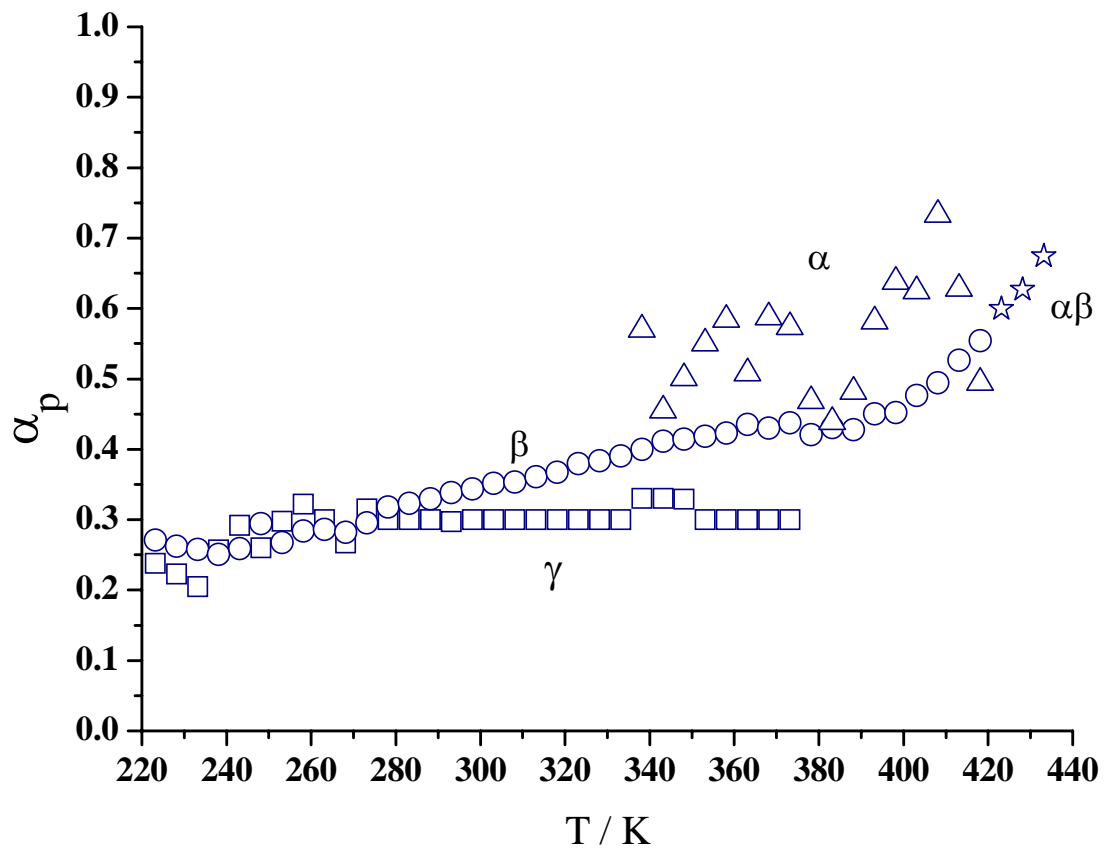


Fig. III.7 – Variação do parâmetro de forma α_p em função da temperatura, para o PMMA (Método 1)

Relativamente ao parâmetro de forma alfa, α_{HN} , é visível que aumenta à medida que a temperatura aumenta observando-se um estreitamento do pico. Para evitar a variação de

todos os parâmetros de ajuste de forma aleatória, fixou-se o parâmetro β_{HN} atribuindo o valor igual a um; deve ser referido que para determinadas temperaturas observam-se simultaneamente três processos distintos, γ , β e α , o que obrigaria a um ajuste de doze parâmetros, chegando a obter resultados sem significado físico.

O processo $\alpha\beta$, foi ajustado permitindo a variação do parâmetro β_{HN} .

Método 2 – método das frequências equivalentes

Na figura III.8 apresenta-se o gráfico da parte real da permitividade complexa em função da frequência, onde são mais perceptíveis as relaxações subvítreas do que no método 1.

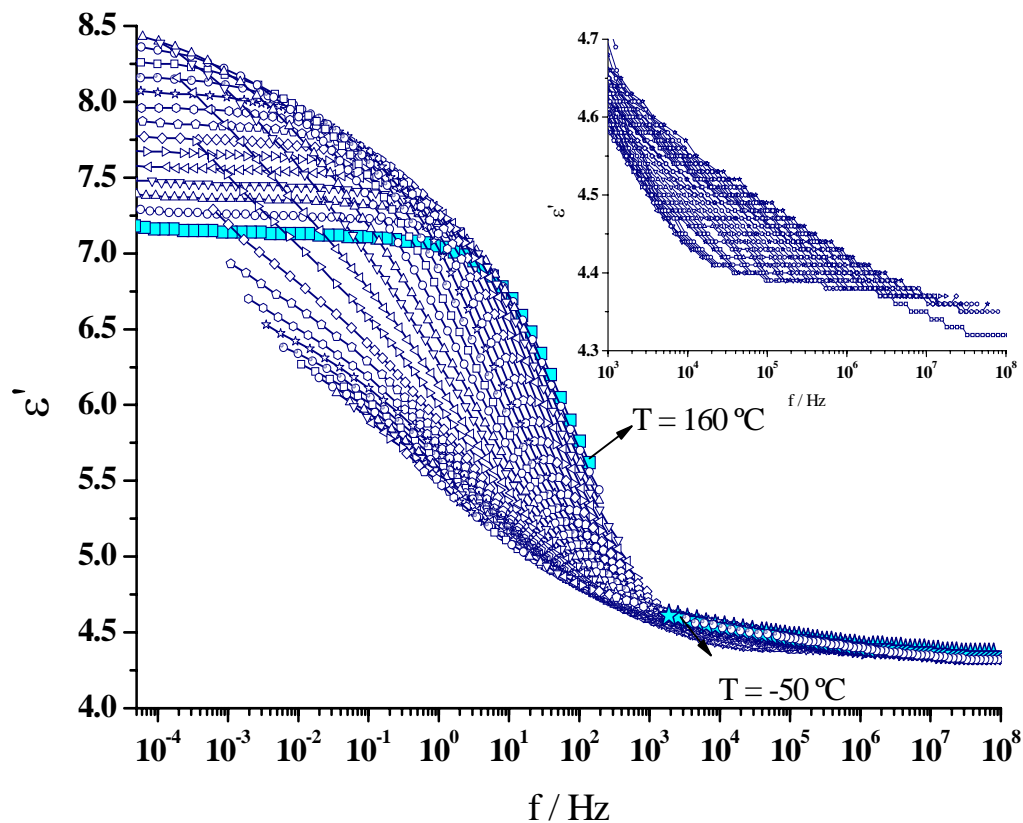


Fig. III.8 – Curvas da parte real da permitividade do PMMA em função da frequência, no intervalo de temperaturas de -50 a 160°C, e respectiva ampliação da zona de frequências compreendidas entre 10^3 e 10^8 Hz (Método 2), para $T' = 115^\circ\text{C}$

Na figura III.9 apresenta-se a variação da parte imaginária da permitividade complexa com a frequência obtida após tratamento dos dados experimentais segundo o método 2, já referidos na secção anterior.

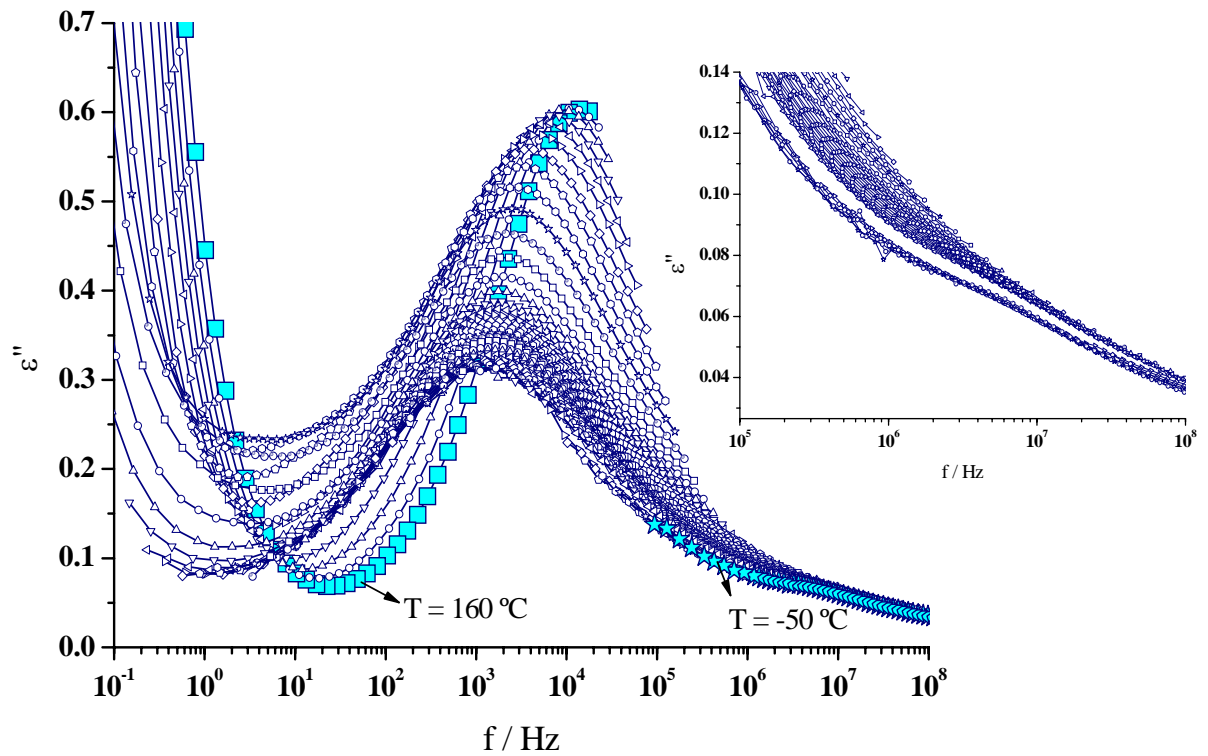


Fig. III.9 – Curvas da perda dielétrica (ϵ'') do PMMA em função da frequência e ampliação para frequências compreendidas entre 10^5 e 10^8 , no intervalo de temperaturas de -50 a 160°C (Método 2), para $T' = 115^\circ\text{C}$

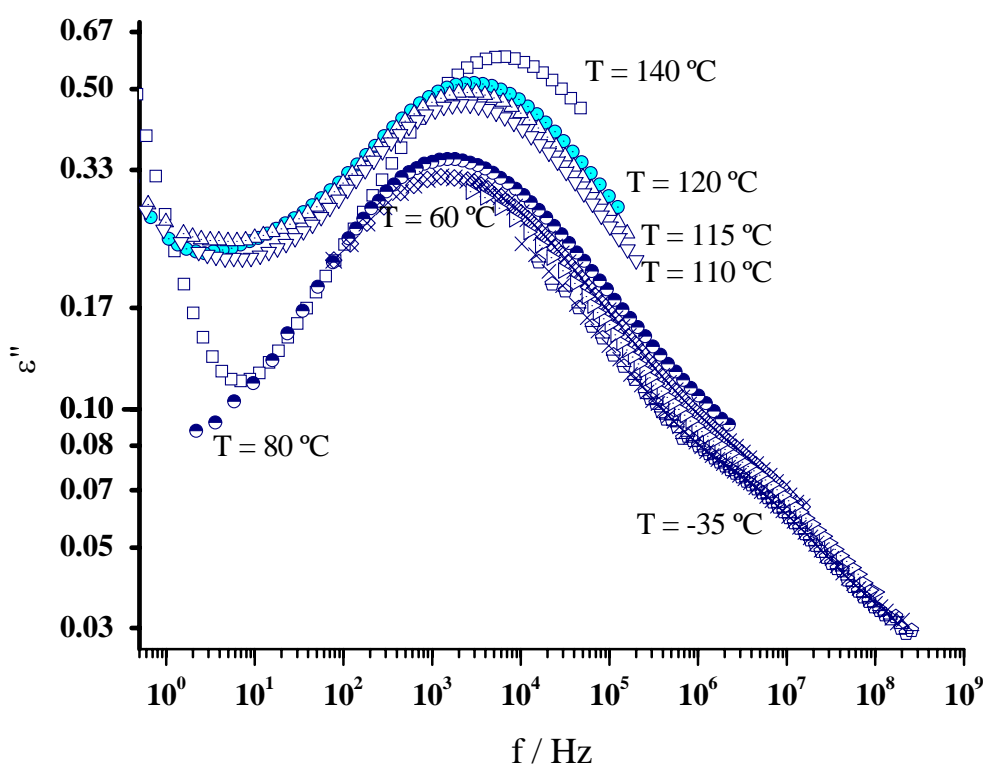


Fig. III.10 – Algumas curvas da parte imaginária da permissividade do PMMA em função da frequência, para as temperaturas $T = -35\text{ °C}$, $T = 60\text{ °C}$, $T = 80\text{ °C}$, $T = 110\text{ °C}$, $T = 115\text{ °C}$, $T = 120\text{ °C}$, $T = 140\text{ °C}$ (Método 2), para $T' = 115\text{ °C}$

Como já foi mencionado anteriormente na descrição do método 2, este prevê que a localização das curvas de perda dielétrica de processos para os quais $\Delta S = 0$ não variem com a temperatura. Deste modo e analisadas as figuras III.8 a III.10 conclui-se que existem dois processos sub-vítreos, apresentando uma frequência equivalente a $5 \times 10^6\text{ Hz}$ e outra a $1 \times 10^5\text{ Hz}$.

No entanto, para altas temperaturas, a partir dos 110 °C são visíveis os deslocamentos das frequências de relaxação, para mais altas frequências, pois a esta temperatura inicia-se a zona de transição vítrea em que a dinâmica é marcada pelos movimentos brownianos dos segmentos das cadeias, num fenómeno cooperativo, para o qual $\Delta S \neq 0$.

3.1.3.2 – Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Esta medida foi realizada com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, tendo-se obtido para o PMMA, um valor de T_g de 114,6 °C, medido no ponto médio da região de decréscimo do fluxo de calor, como ilustra a figura seguinte.

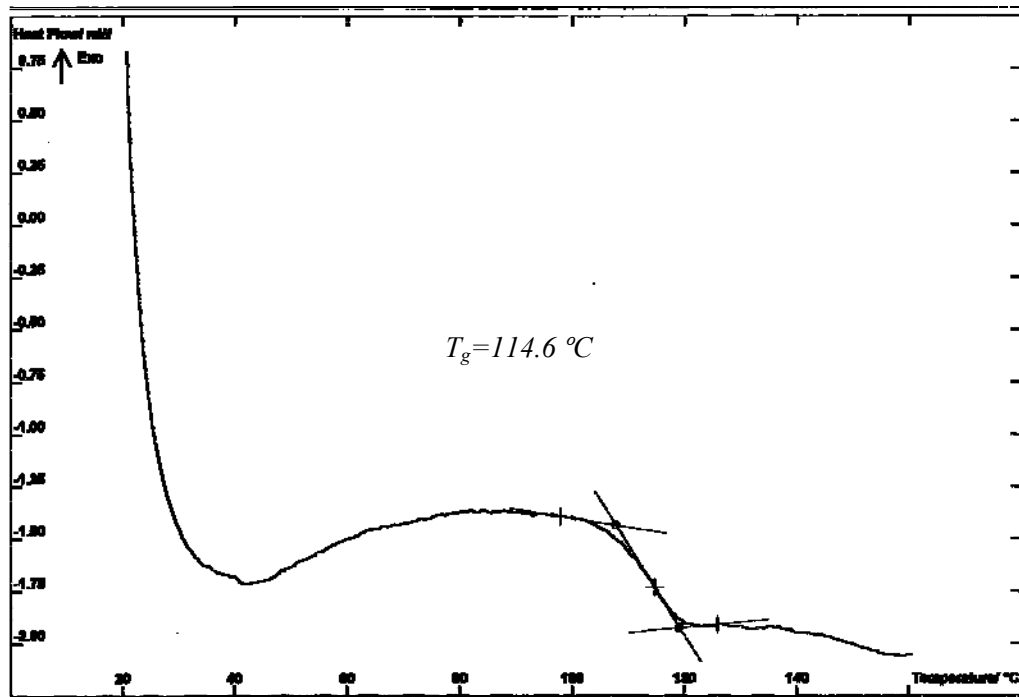


Fig. III.11 – Termograma, do filme do PMMA, com taxa de aquecimento de 10°C/min

Na figura III.11, o termograma ilustrado evidencia como se obteve a temperatura de transição vítrea.

3.1.3.3 – Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (TSDC)

Na figura seguinte pode observar-se os valores de corrente de despolarização medida em função da temperatura, usando o método de correntes de despolarização termicamente activadas (TSDC). Nele podem observar-se a presença de processos de relaxação, que, de acordo com os resultados obtidos por Espectroscopia de Relaxação Dielétrica se podem identificar como o processo $\alpha\beta$, para $T = 390 \text{ K} \cong 117 \text{ °C}$, o processo α para $T = 380 \text{ K} \cong 107 \text{ °C}$, o processo β evidenciado para $T = 345 \text{ K} \cong 72 \text{ °C}$ e o processo γ para $T = 240 \text{ K} \cong -33 \text{ °C}$.

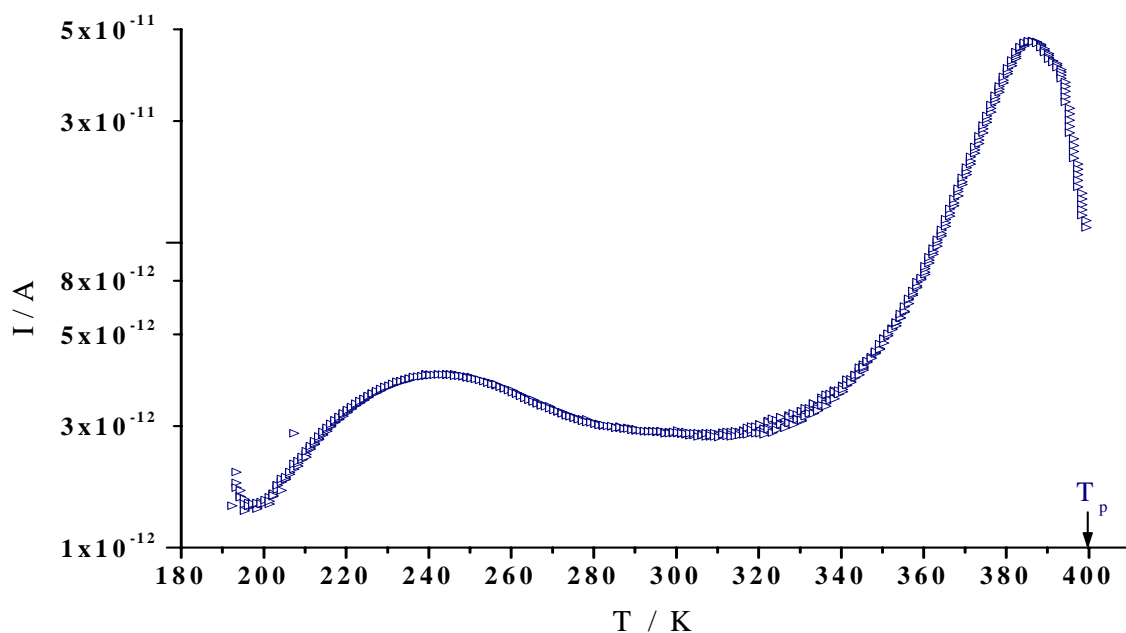


Fig. III.12 – Gráfico dos valores da corrente em função da temperatura, para o PMMA, para $T_p = 400$ K

Estes resultados são comparados graficamente com os obtidos por Espectroscopia de Relaxação Dielétrica à frequência de 100 mHz. Optou-se pelo menor valor de frequência em DRS por ser o que mais se aproxima da frequência equivalente para a técnica TSDC.

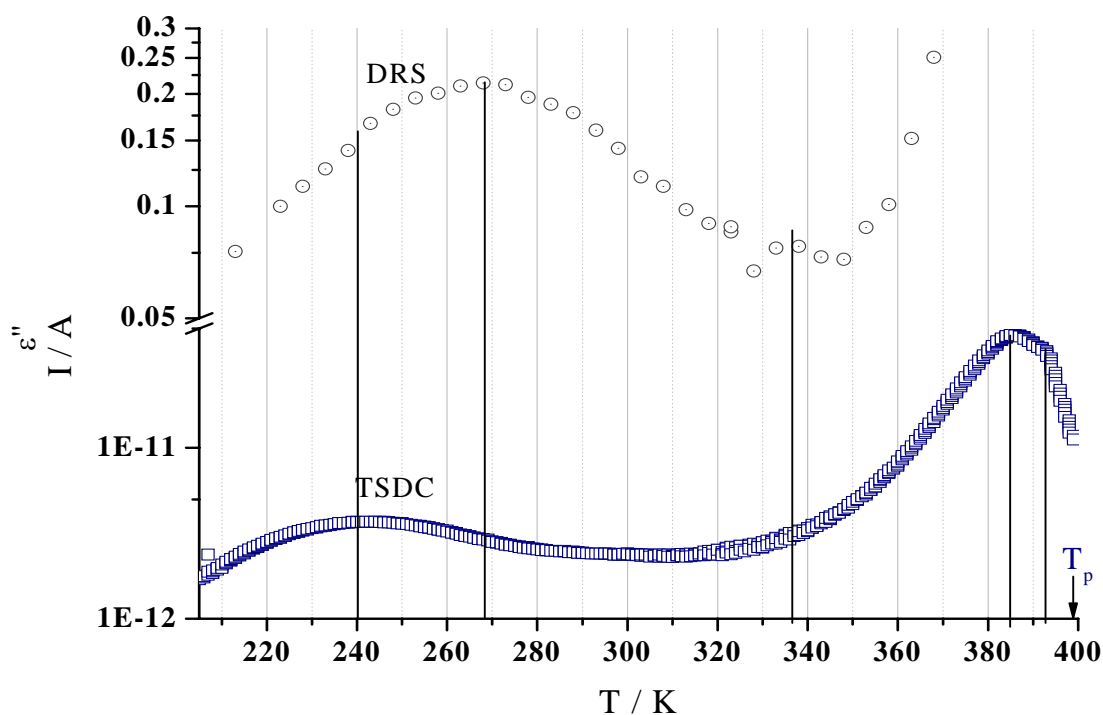


Fig. III.13 – Comparação dos medidas realizadas por DRS para $f = 100$ mHz e para TSDC, para o PMMA

3.1.4 – Polimetacrilato de Etilo (PEMA)

3.1.4.1 – Espectroscopia de Relaxação Dielétrica (DRS)

Método 1 – método convencional dos isotérmicos

As medidas realizadas ao PEMA foram feitas num intervalo de temperaturas entre os -85 °C e os 100 °C. Deve ser realçado que as medidas realizadas desde os -80 °C até os -55 °C continham um elevado erro experimental e como tal não foram estudadas.

Nas figuras seguintes apresentam-se as partes real e imaginária da permissividade complexa, em função da frequência, para diferentes temperaturas. Uma primeira análise permite concluir a existência de mecanismos de relaxação. Um para temperaturas muito baixas, e outro, mais nítido e visível na janela de frequências e temperaturas estudadas. É evidente o deslocamento da frequência de relaxação à medida que a temperatura aumenta, conforme se tinha referido anteriormente.

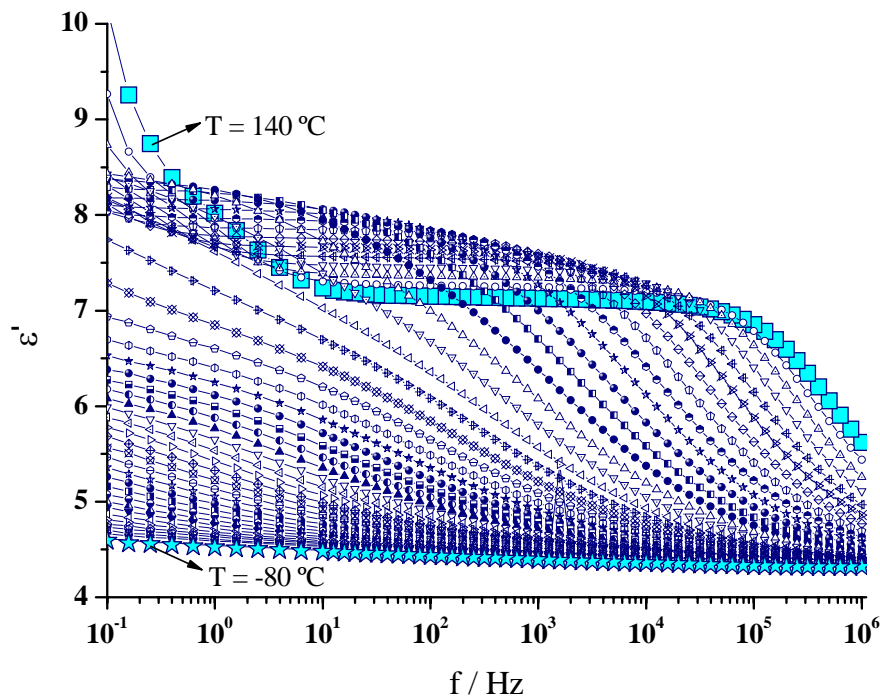


Fig. III.14 – Parte real da permissividade (ϵ') do PEMA em função da frequência, no intervalo de temperaturas de -80 a 140°C, (Método 1). Seleção de temperaturas diferindo 5°C entre cada medida

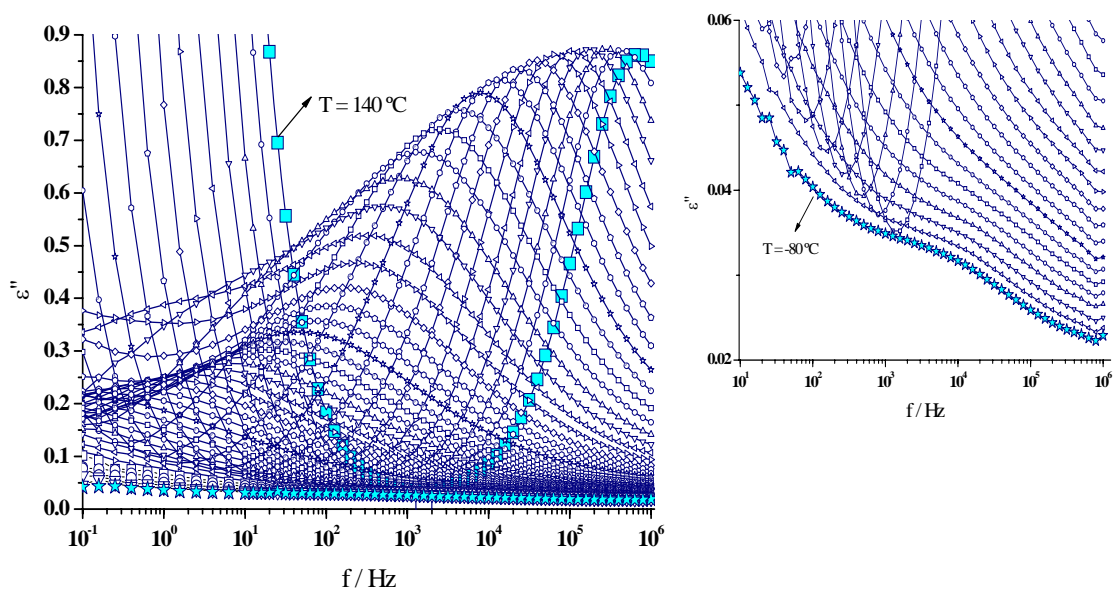


Fig. III.15 – Perda dielétrica (ϵ'') do PEMA em função da frequência e respectiva ampliação para o intervalo de frequências compreendido entre 10^{-1} a 10^6 Hz, no intervalo de temperaturas de -80 a 140°C (Método 1). Seleção de temperaturas diferindo 5°C entre cada medida

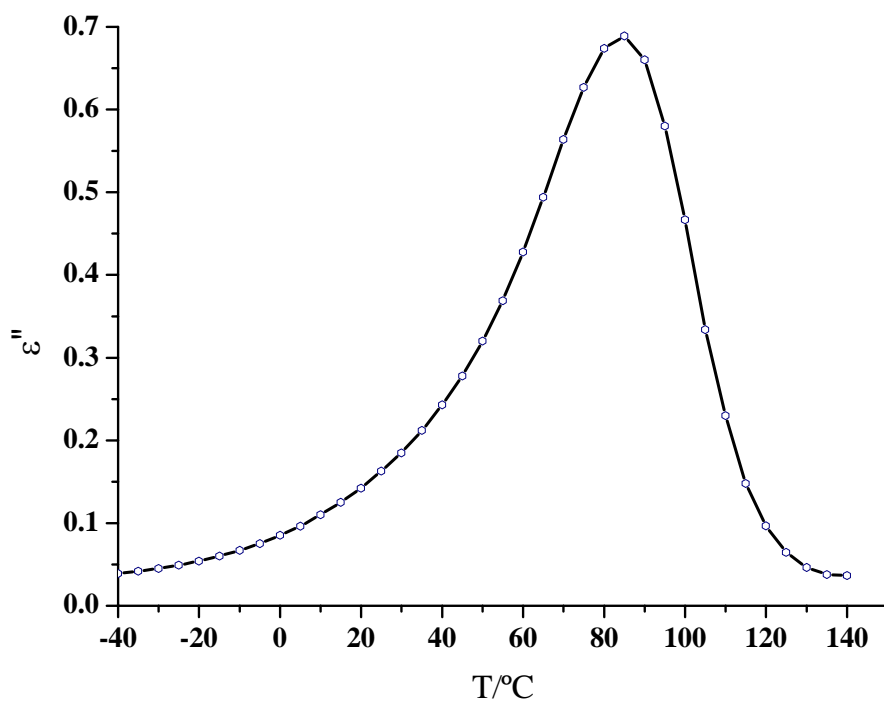


Fig. III.16 – Parte imaginária da permissividade em função da temperatura, para uma $f = 1$ kHz, para o PEMA

De seguida é apresentado o gráfico de frequência de relaxação em função da temperatura (fig. III.17) onde se ajustaram que os processos de relaxação γ , β e MWS segundo Arrhenius e VFTH para processos α e $\alpha\beta$.

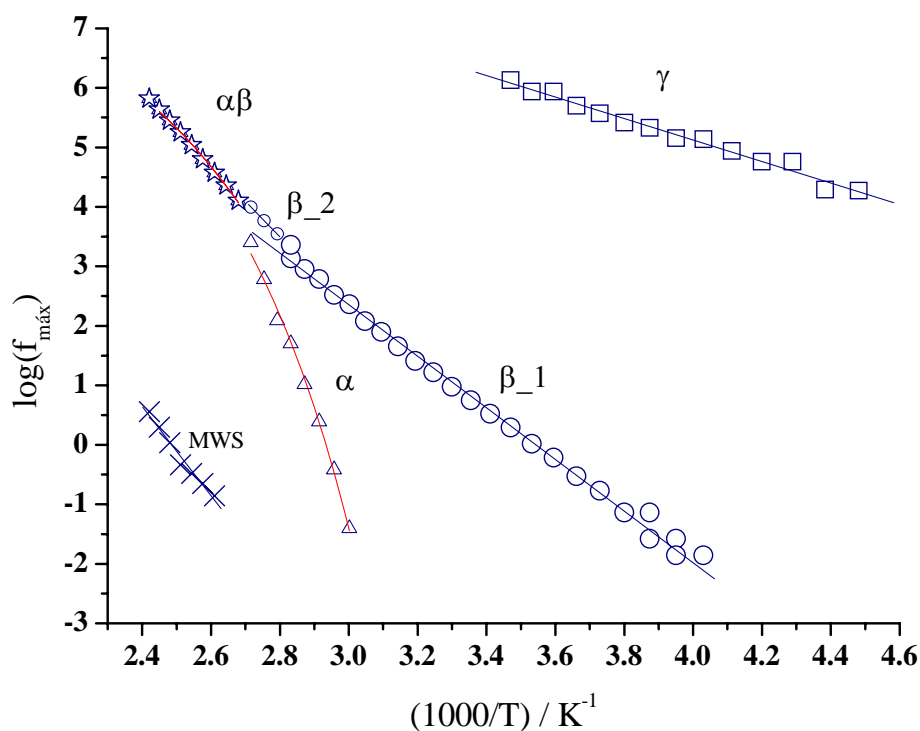


Fig. III.17 – Dependência da frequência de relaxação com o inverso da temperatura, para o PEMA (Método 1)

Também para este polímero, o processo de relaxação β evidencia dois regimes, uma para temperaturas compreendidas entre $T = -25\text{ °C}$ e $T = 80\text{ °C}$, $\beta_{_1}$ e outro entre $T = 85\text{ °C}$ e $T = 95\text{ °C}$, $\beta_{_2}$.

A tabela III.4 apresenta os parâmetros característicos de processos com comportamento tipo Arrhenius de tempos de relaxação.

Tabela III.4 – Apresentação dos resultados, para processos do PEMA com comportamento linear de tempos de relaxação, segundo o método 1

			$(f_0 \pm \Delta f_0)$ / Hz	$(E_a \pm \Delta E_a)$ / kcalmol ⁻¹	$\Delta\epsilon$	R	MÉTODO 1
Processos de Relaxação	γ		$(1.4 \pm 0.8) \times 10^{12}$	8.3 ± 0.3	[0.2 : 0.3]	0.992	
	β	$\beta_{_1}$	$(1.5 \pm 0.7) \times 10^{15}$	19.9 ± 0.3	[1.8 : 3.1]	0.997	
		$\beta_{_2}$	$7.0 \times 10^{20*}$	27.1^*		*	

* - estes resultados não vêm afectados de incerteza, devido a terem sido obtidos a partir de uma recta definida por poucos pontos experimentais

Os valores de E_a dos processos que apresentam um comportamento linear dos tempos de relaxação também não se afastam muito do que está publicado, para estes polímeros:

- processo β (para $T < T_g$) - 24 $kcal.mol^{-1}$ [Floudas 1995]; 17.5 $kcal.mol^{-1}$ [Beiner 2001]; 15.6 $kcal.mol^{-1}$ [Garwe 1996].

Para este polímero, também se verificou a existência de um mecanismo de relaxação MWS. Fazendo uma breve caracterização deste processo, obteve-se um valor de 34.4 $kcal.mol^{-1}$ correspondente à sua E_a e 2.8×10^{19} Hz correspondente à f_0 .

Como se pode verificar na figura III.17, os processos de relaxação α e $\alpha\beta$ apresentam um Mapa de Relaxação muito semelhante. Assim, resolveu-se fazer o ajuste, obedecendo à mesma lei, como se estes dois processos fossem um só, $\alpha + \alpha\beta$, e obtiveram-se parâmetros de caracterização muito próximos, conforme se pode confirmar através da análise da tabela seguinte.

Tabela III.5 – Parâmetros de caracterização dos processos α e $\alpha\beta$ através do ajuste obedecendo à equação VFTH, para o PEMA (Método 1)

	α	$\alpha\beta$	$\alpha + \alpha\beta$
$\log f_0 \pm \Delta \log f_0$ / Hz	10.9 ± 2.1	9.9 ± 1.4	11.3 ± 0.6
f_0 / Hz	8.7E10	8.2E9	1.9E11
E_a / $kcal.mol^{-1}$	116	118	120
T_g / $^{\circ}C$	57.5	50.0	57.8
$T_0 \pm \Delta T_0$ / K	275 ± 15	275 ± 31	276 ± 6
$\Delta\epsilon$	[0.6 : 2.5]	[3.1 : 3.6]	[0.6 : 3.6]
R^2	0.995	0.997	0.995

Como os valores da energia de activação para os processos anteriores rondam os 118 $kcal.mol^{-1}$, pode concluir-se que não se tratam de processos termicamente activados e têm uma dinâmica molecular evidenciando uma cooperatividade bastante elevada.

Os gráficos seguintes tornam possível uma análise do comportamento da força de relaxação $\Delta\epsilon$ e do parâmetro alfa, α_{HN} em função da temperatura.

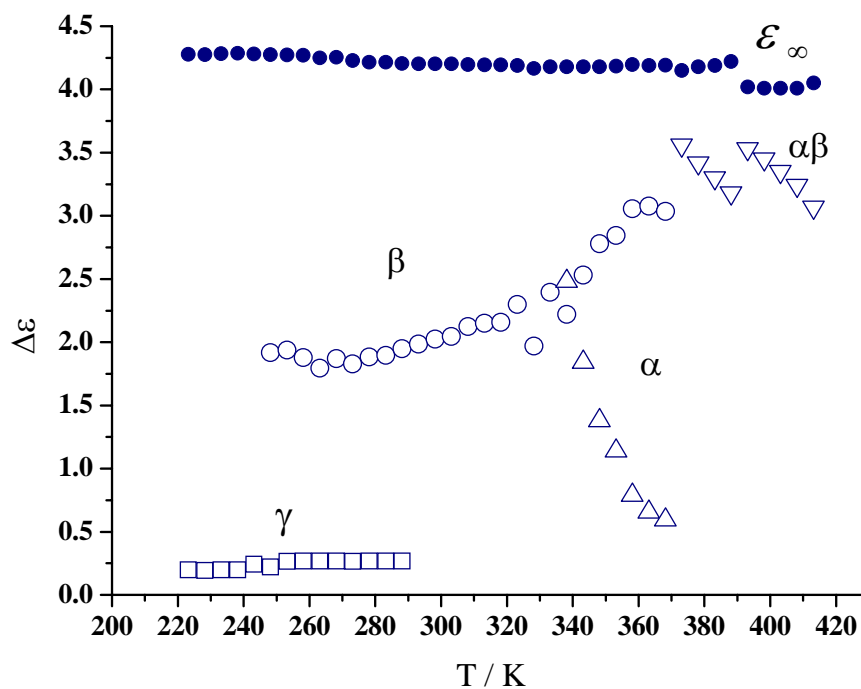


Fig. III.18 – Variação de $\Delta\epsilon$ em função da temperatura, para o PEMA (Método 1)

Através da análise do gráfico anterior verifica-se que $\Delta\epsilon_\alpha$ é inferior a $\Delta\epsilon_\beta$ e varia de forma inversa com o aumento de temperatura, isto é $\Delta\epsilon_\alpha$ diminui com o aumento de temperatura, enquanto que $\Delta\epsilon_\beta$ aumenta. Este facto já se evidenciava para o PMMA e continua a ser verídico para o PEMA.

Para o processo gama, $\Delta\epsilon_\gamma$ mantém-se constante, (com valor de 0.3 aproximadamente) com o aumento de temperatura e é o que apresenta uma menor intensidade.

Relativamente ao processo $\alpha\beta$, $\Delta\epsilon_{\alpha\beta}$ diminui com o aumento de temperatura, fenómeno característico de um processo α .

Passando a analisar o parâmetro de forma α_{HN} para o PEMA, através do gráfico da figura III.19, é notório o seu aumento, com o aumento da temperatura, para todos os processos de relaxação à excepção do processo gama que se mantém mais ou menos constante. Este aumento é mais pronunciado para as relaxações α e $\alpha\beta$.

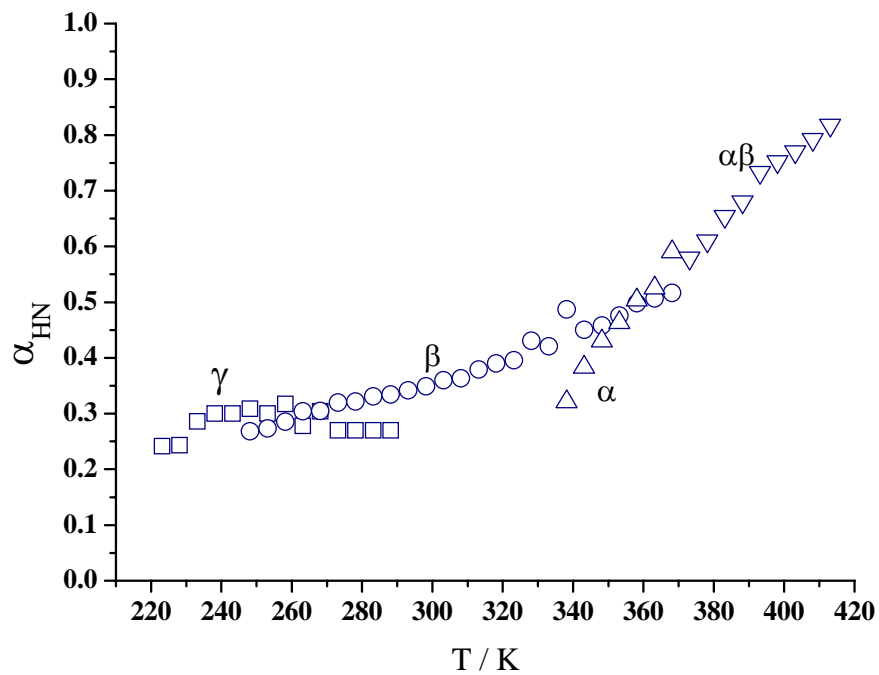


Fig. III.19 – Variação de α_{HN} em função da temperatura, para o PEMA (Método 1)

Método 2 – método das frequências equivalentes

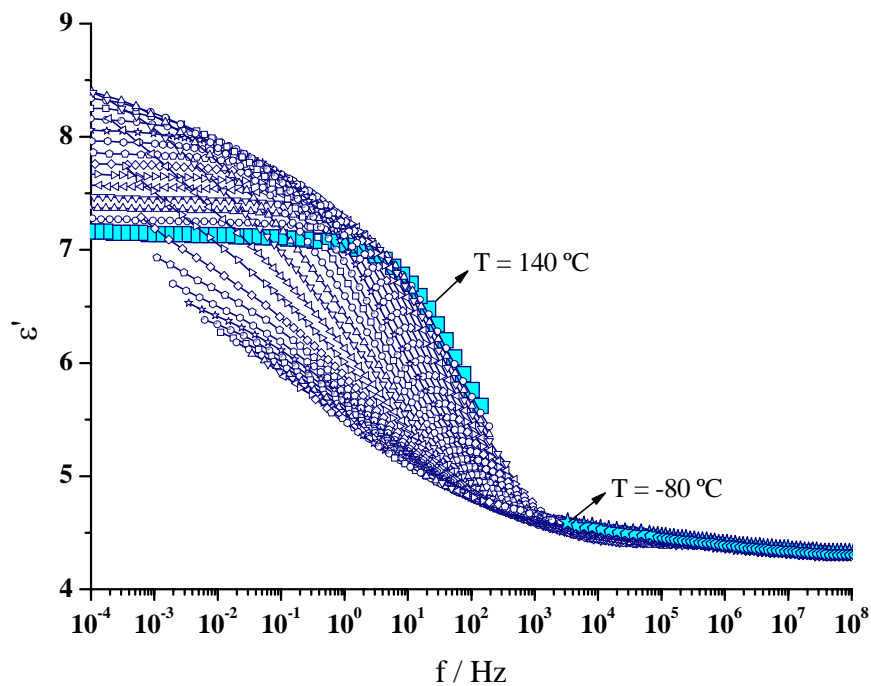


Fig. III.20 – Curvas da parte real da permissividade (ϵ') do PEMA em função da frequência, no intervalo de temperaturas de -80 a 140 °C (Método 2), para $T' = 336\text{ K}$

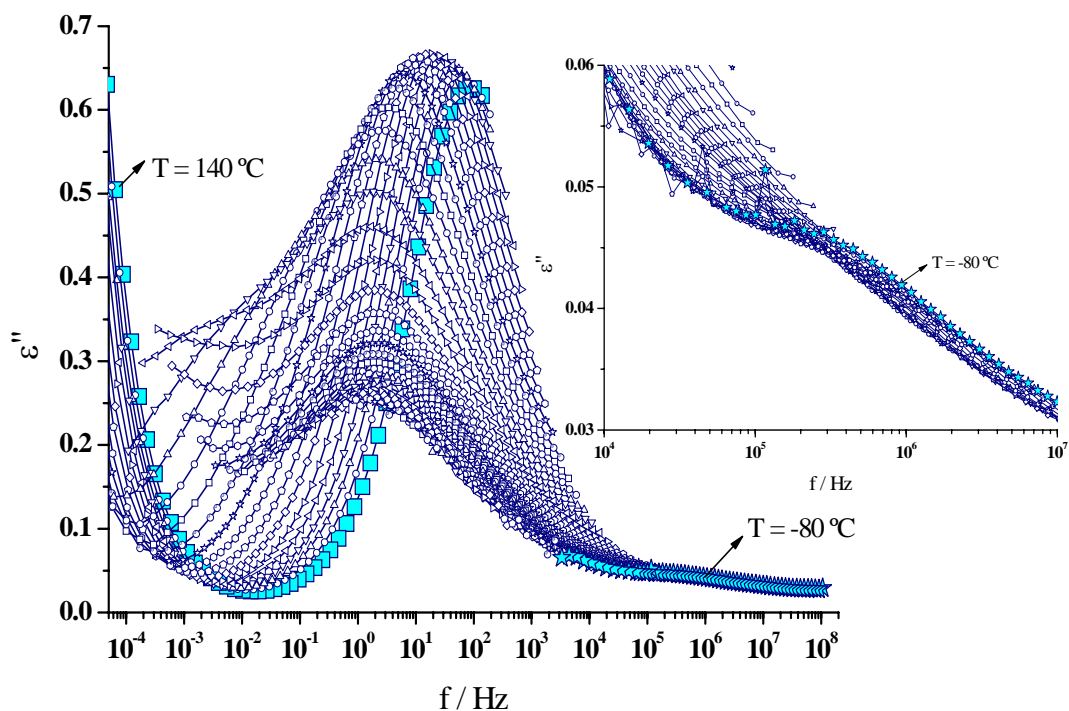


Fig. III.21 – Curvas da perda dielétrica (ϵ'') do PEMA em função da frequência e ampliação para o intervalo de temperaturas de -80 a 100°C (Método 2), para $T' = 336\text{ K}$

No gráfico anterior são visíveis os processos γ , apresentando uma frequência de relaxação de $5 \times 10^5\text{ Hz}$, aproximadamente, o processo β para a frequência próxima de 1 Hz e o processo α que se vai deslocando para altas frequências à medida que a temperatura aumenta.

3.1.4.2 – Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Esta medida foi realizada com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, tendo-se obtido para o PEMA, um valor de T_g de 71.4°C , novamente medido no ponto médio da descontinuidade no fluxo de calor, tal como ilustrado na figura III.22.

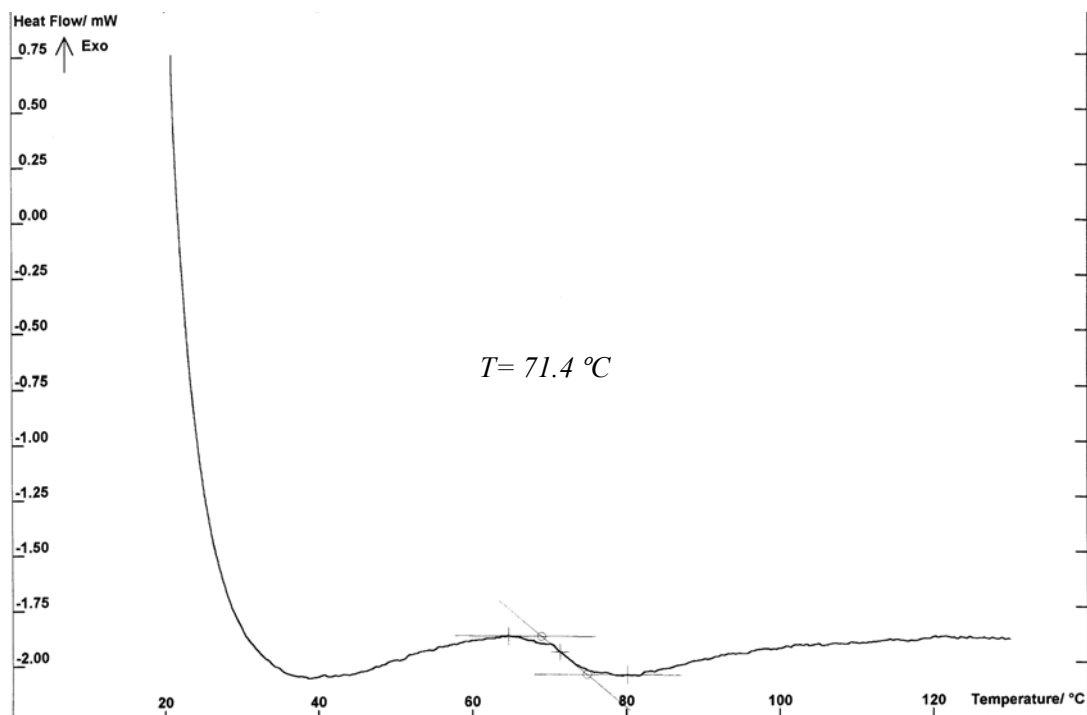


Fig. III.22 – Termograma, do filme de PEMA, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Na figura III.22 o termograma apresentado mostra como se obteve a temperatura de transição vítrea de $T_g = 71,4^{\circ}\text{C}$.

3.1.4.3 – Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (TSDC)

Deve ser salientado que para este polímero, foi feita uma pequena alteração na realização desta técnica, tendo-se previamente aquecido a amostra a 400 K, para garantir a ausência de cargas polarizadas. Fizeram-se dois ensaios em que o sistema foi posteriormente arrefecido até se atingir a temperatura de polarização, $T_p = 319\text{ K}$ (para $T_p < T_g$) e $T_p = 369\text{ K}$ (para $T_p > T_g$), para posteriormente se fazer uma comparação relativamente à escolha de T_p , segundo o seguinte critério: $T_p = T_g \pm 25\text{ K}$, em que $T_g \cong 344\text{ K}$ para o PEMA.

Na figura III.23 é apresentada a variação da corrente de despolarização em função da temperatura, usando o método TSDC, para a $T_p = 319\text{ K}$.

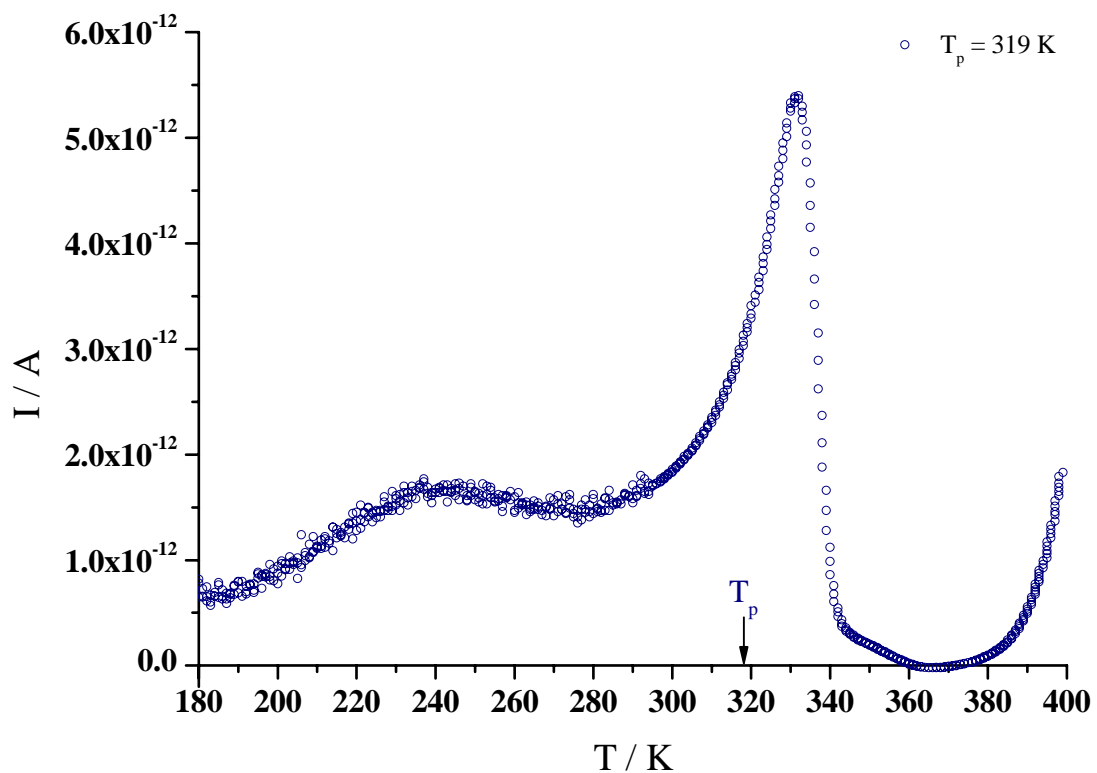


Fig. III.23 – Variação da corrente de despolarização em função da temperatura, com T_p abaixo da T_g , para o PEM4

Analisando a figura III.23, são visíveis dois picos máximos de intensidade, sem dúvidas, para $T = 240$ K e para $T = 330$ K e para temperaturas compreendidas entre os 350 K e 370 K parece mostrar um pequeno pico.

O gráfico ilustrado através da figura III.24 apresenta a variação da corrente de despolarização em função da temperatura, para uma temperatura de polarização acima da temperatura de transição vítrea.

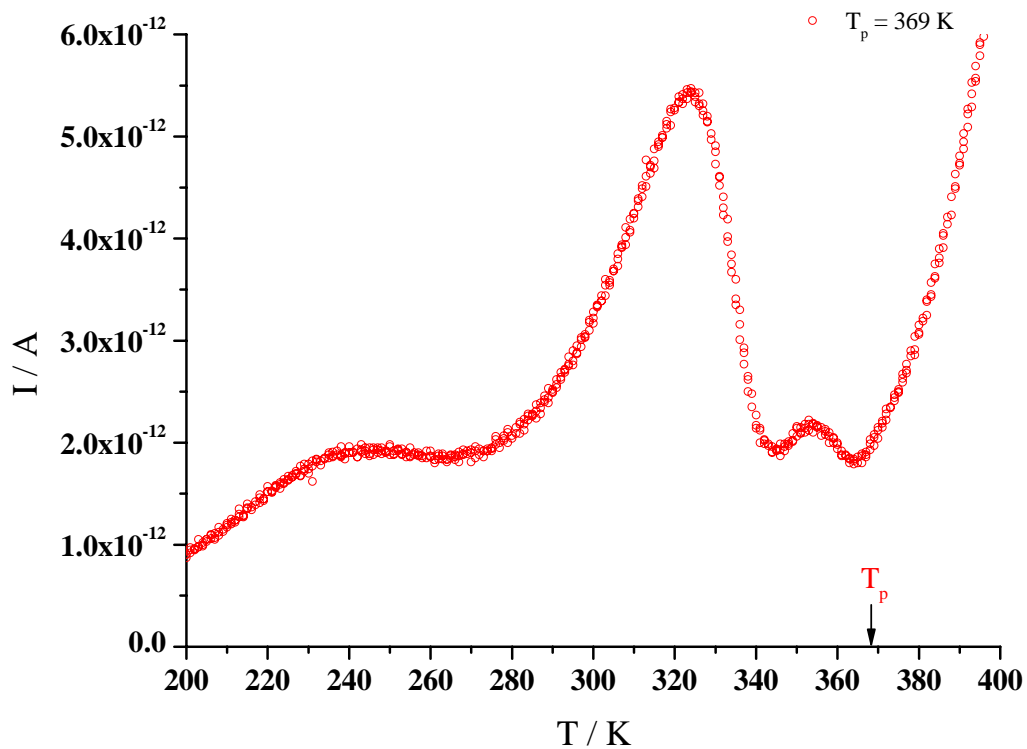


Fig. III.24— Variação da corrente de despolarização em função da temperatura, com T_p acima da T_g , para o PEMA

Através da análise do gráfico da figura III.24 já se torna visível o pico, que não era tão evidente na representação da figura III.23, para temperaturas compreendidas entre os 350 K e 370 K. Os picos que se visualizavam sem dúvidas na figura III.23, continuam a visualizar-se na figura III.24.

Para uma melhor visualização do efeito da temperatura de polarização, representa-se no mesmo gráfico o comportamento da intensidade da corrente eléctrica para as temperaturas de polarização seleccionadas: $T_p = 319K$ e $T_p = 369K$.

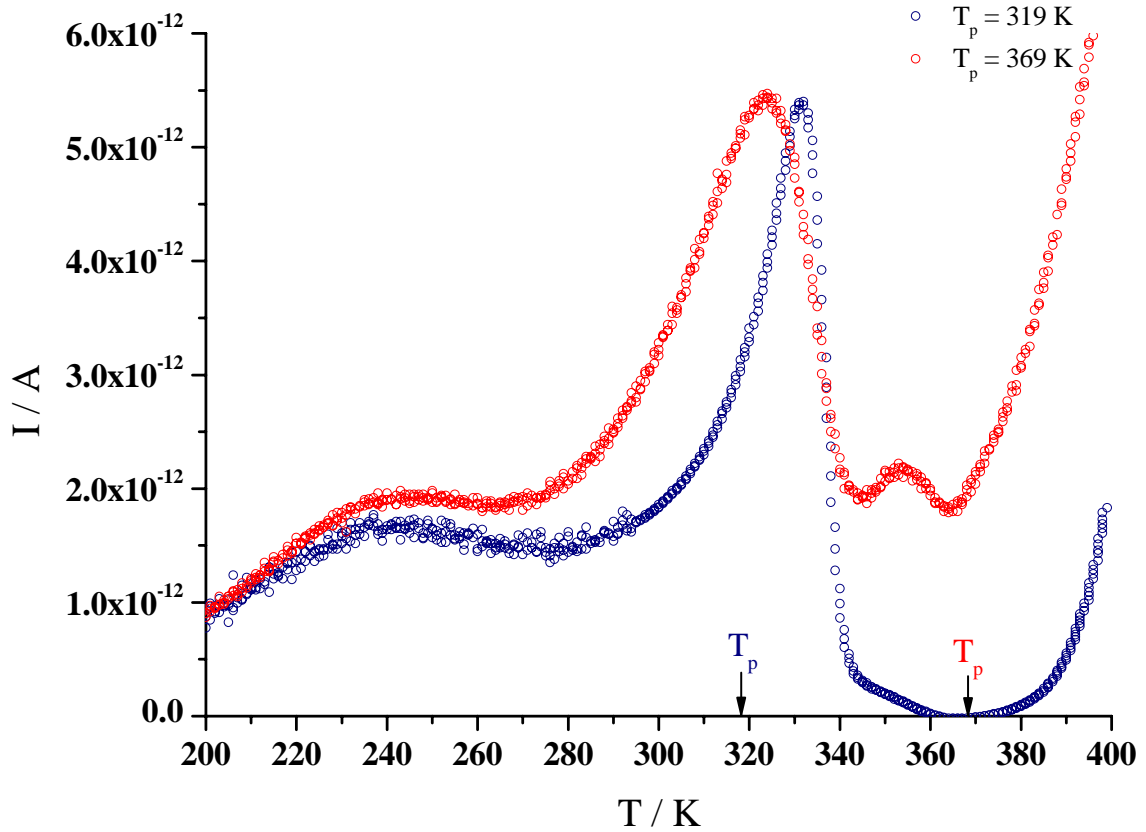


Fig. III.25 – Comparação dos valores da corrente em função da temperatura, para T_p abaixo/acima 25 K da T_g , sendo $T_g \cong 344K$ para o PEMA. Os pontos a azul correspondem a $T_p = 319 K$ e os pontos a vermelho correspondem a $T_p = 369 K$

Da análise, do gráfico ilustrado na figura III.25, verifica-se que a temperatura de polarização influencia os resultados obtidos. Assim, para o caso da T_p ser mais elevada, verifica-se um maior número de cargas que despolarizaram, devido ao aumento da temperatura e ao aplicar-se um campo eléctrico estas vão polarizar-se. Ao retirar-se o campo, estas vão despolarizando, provocando uma maior intensidade da corrente de despolarização, em função da temperatura.

Como o campo aplicado nas medidas foi o mesmo, a intensidade dos picos é a mesma. No gráfico de comparação, como o número de cargas que despolarizaram diverge dá a sensação que o 2º pico está deslocado.

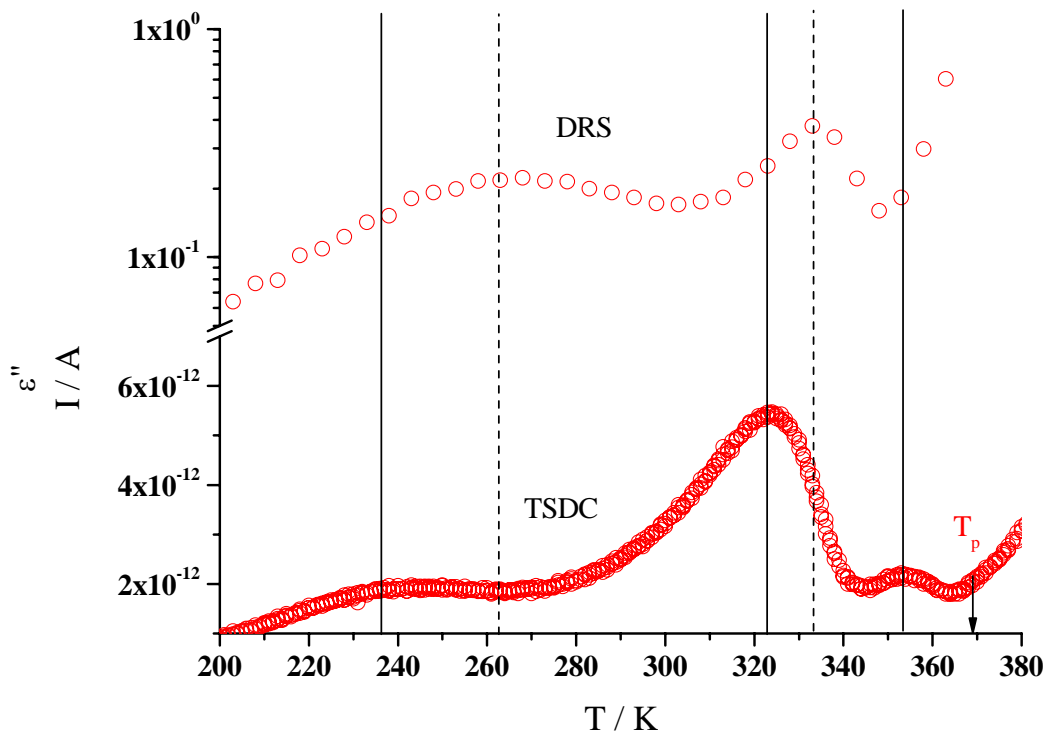


Fig. III.26 – Comparação das medidas realizadas por DRS para $f=100 \text{ mHz}$ e TSDC a $T_p = 369 \text{ K}$, para o PEMA. Representação através de pontos vazios corresponde a medidas de DRS e representação compacta corresponde a medidas de TSDC

A figura III.26 representa a comparação entre os dois métodos, DRS e TSDC para o PEMA. Fazendo uma análise do gráfico, observa-se uma pequena diferença na temperatura correspondente a picos dos mesmos processos de relaxação, consoante o método que se está a analisar. De acordo com o que foi referido anteriormente, para se conseguir comparar os resultados utilizando estes métodos, a frequência a medir por DRS equivalente a TSDC, deveria ser próxima dos 10^{-3} Hz . O valor utilizado foi 10^{-1} Hz , visto ser o menor valor disponível no equipamento utilizado, daí a diferença de temperatura.

É provável que o pico visualizado só através da técnica de TSDC, corresponda à relaxação MWS, não sendo possível visualizar através da representação de ϵ'' em função da temperatura, obtida através de medidas por DRS.

3.1.5 – Polimetacrilato de *n*-butilo (PnBMA)

3.1.5.1 – Espectroscopia de Relaxação Dielétrica (DRS)

Método 1 - método convencional dos isotérmicos

As medidas efectuadas ao PnBMA através desta técnica, foram realizadas num intervalo de temperaturas entre os -85 °C e os 100 °C. Apesar de se ter medido para temperaturas bastante negativas, as iniciais possuíam bastante indeterminação, daí a sua análise só ter sido efectuada para temperaturas superiores a -35 °C. Para as medidas efectuadas na gama de temperaturas compreendida entre os 55 °C e 70 °C, foi necessário limitar a zona das baixas frequências pois evidenciavam um erro experimental elevado.

Nas figuras seguintes apresentam-se as partes real (fig. III.27) e imaginária (fig. III.28) da permitividade complexa, em função da frequência, para diferentes temperaturas. Uma primeira análise permite concluir a existência de dois mecanismos de relaxação: um a frequência muito elevada, 1×10^5 Hz aproximadamente e outro para frequências mais baixas, na ordem dos 1×10^{-1} Hz. É evidente o deslocamento da frequência de relaxação à medida que a temperatura aumenta, conforme se tinha referido anteriormente.

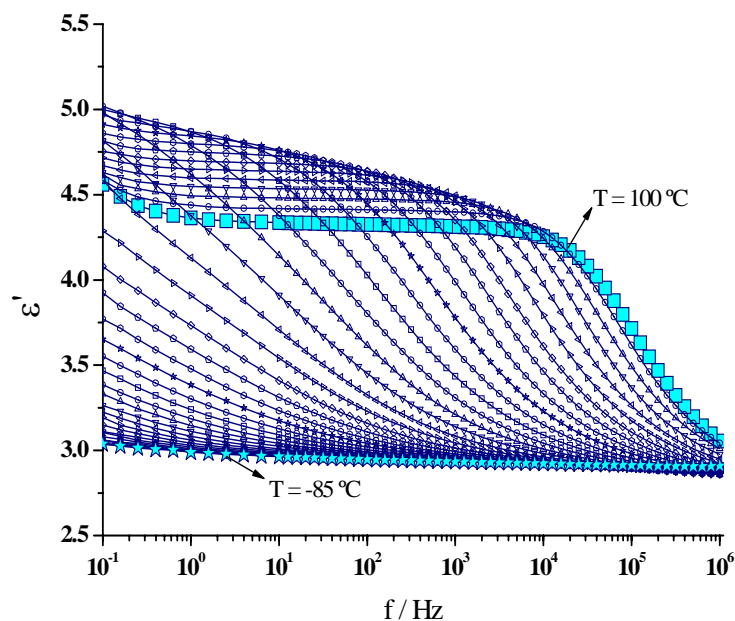


Fig. III.27 – Parte real da permitividade do PnBMA em função da frequência, no intervalo de temperaturas de -85 a 100 °C (Método 1). Selecção de temperaturas diferindo 5 °C entre cada medida

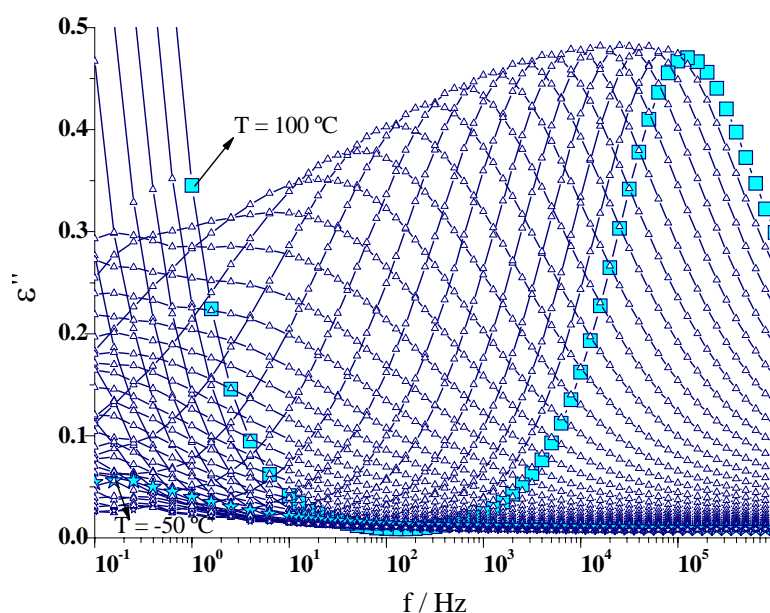


Fig. III.28 – Perda dielétrica (ϵ'') do PnBMA em função da frequência, no intervalo de temperaturas de -85 a 100°C , (Método 1). Seleção de temperaturas diferindo 5°C entre cada medida

Na figura III.29 está representado um corte isocrónico do PnBMA a 1 kHz apresentando um pico estreito. Como este polímero apresenta uma T_g baixa, quando comparado com o PMMA e PEMA e a frequência do corte é elevada (1 kHz) torna-se visível o processo acoplado $\alpha\beta$ (ver figura III.28), explicando a razão do pico visível na figura III.29 ser estreito.

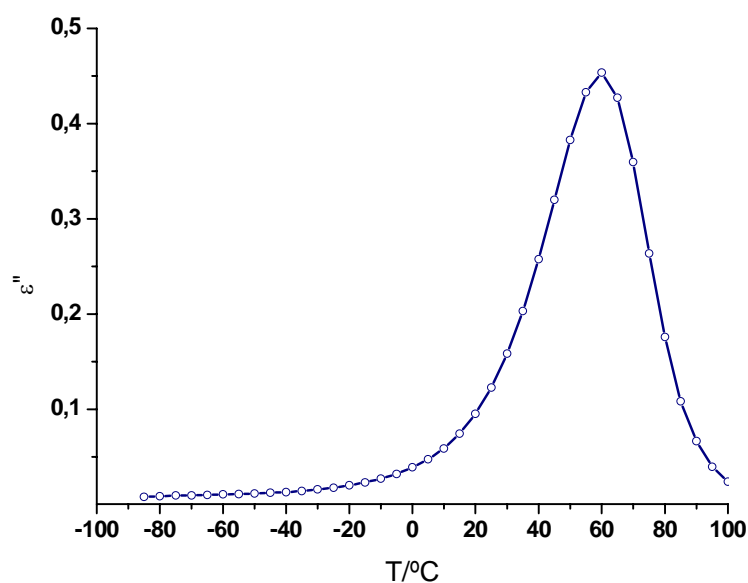


Fig. III.29 – Parte imaginária da permissividade em função da temperatura, a $f=1\text{ kHz}$ para o PnBMA

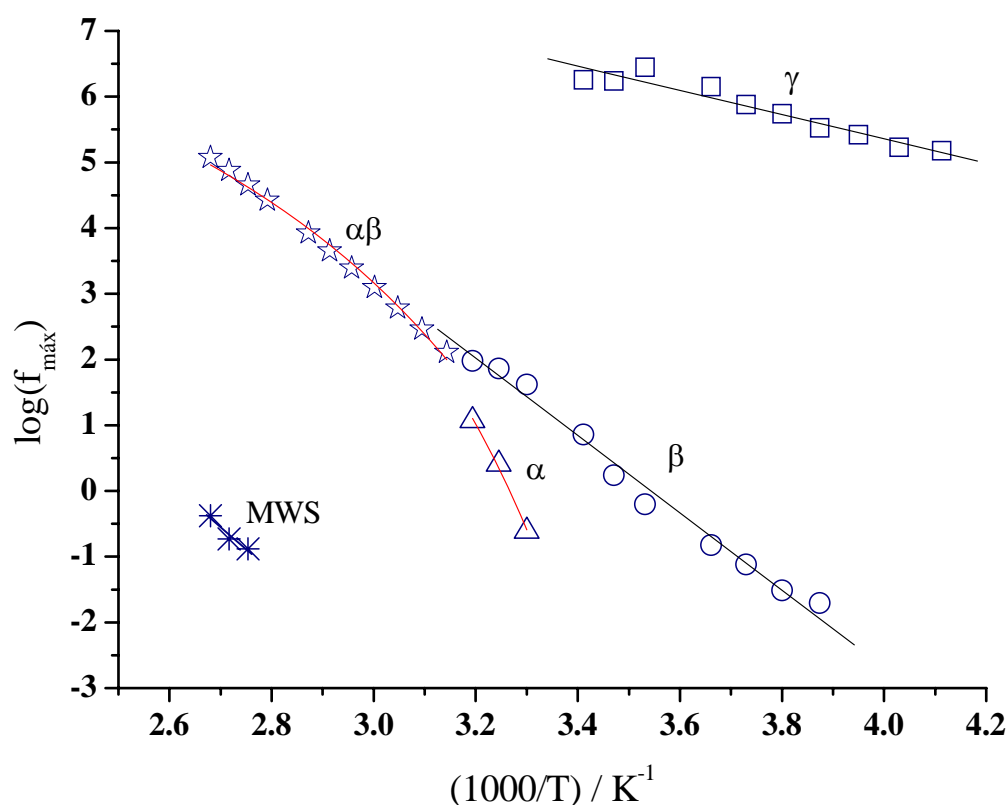


Fig. III.30 – Dependência da frequência de relaxação com o inverso da temperatura, evidenciando o processo $\alpha\beta$, para o PnBMA (Método 1)

Este polímero, evidencia um único processo de relaxação β estando de acordo com o referido na literatura, nomeadamente para Garwe *et al* [Garwe 1996]. A tabela seguinte apresenta os parâmetros característicos para processos com comportamento de tempos de relaxação do tipo Arrhenius.

Tabela III.6 – Apresentação dos resultados, para processos do PnBMA com comportamento linear de tempos de relaxação, segundo o método 1

		$(f_0 \pm \Delta f_0)$ / Hz	$(E_a \pm \Delta E_a)$ / kcal.mol ⁻¹	$\Delta\epsilon$	R	Método 1
Processos de Relaxação	γ	$(3.4 \pm 5.4) \times 10^{13}$	8.4 ± 0.8	$[0.009 : 0.1]$	0.963	
	β	$(4.7 \pm 8.6) \times 10^{21}$	27.0 ± 1.0	$[0.9 : 1.6]$	0.993	

Os valores de E_a destes processos estão muito próximos dos existentes na literatura:

- processo γ - $10 \pm 1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ [Meniszez 2005];
- processo β (para $T < T_g$) - 28 kcal.mol^{-1} [Floudas 1995]; $26.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ [Garwe 1996]; 20 kcal.mol^{-1} [Beiner 2001]; $17 \pm 5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ [Meniszez 2005]; $29.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ [Dionísio 1994].

Para PnBMA também se verificou a existência de um mecanismo de relaxação MWS tendo este um comportamento linear de frequências de relaxação em função do inverso da temperatura. Este processo caracteriza-se por evidenciar uma E_a de $31.0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e valor de f_0 correspondente a $3.4 \times 10^{18} \text{ Hz}$.

Como se pode verificar na figura III.30, os processos de relaxação α e $\alpha\beta$ apresentam um Mapa de Relaxação muito semelhante, tal como se verificou para o PEMA, efectuando-se um estudo semelhante. Ajustaram-se os dois processos como se fossem um processo único, $\alpha + \alpha\beta$, confrontando posteriormente os parâmetros obtidos na caracterização. Para este polímero, dado o processo α ser caracterizado pela existência de apenas três pontos experimentais, há uma discrepância ligeiramente maior na comparação dos resultados entre a análise destes processos separados e como sendo um só, relativamente ao PEMA. Os resultados obtidos para os parâmetros destes processos apresentam-se na tabela III.7.

Tabela III.7 – Parâmetros de caracterização dos processos α e $\alpha\beta$ através do ajuste obedecendo à equação VFTH

	α	$\alpha\beta$	$\alpha + \alpha\beta$
$\log f_0 \pm \Delta \log f_0$ / Hz	9,9*	9.1 ± 0.07	9.4 ± 0.09
f_0 / Hz	7.5×10^9	1.4×10^9	2.9×10^9
E_a / kcal.mol ⁻¹	103	87	96
T_g / °C	23.6	17.2	22.0
$T_0 \pm \Delta T_0$ / K	250*	241 ± 1	247 ± 1
$\Delta\epsilon$	[1.1 : 1.9]	[1.7 : 2.2]	[1.1 : 2.2]
R^2	*	0.995	0.992

* - estes resultados não vêm afectados de incerteza devido a terem sido obtidos somente apenas por três pontos experimentais

Os gráficos seguintes tornam possível uma análise do comportamento da força de relaxação $\Delta\epsilon$ e do parâmetro alfa, α_{HN} em função da temperatura.

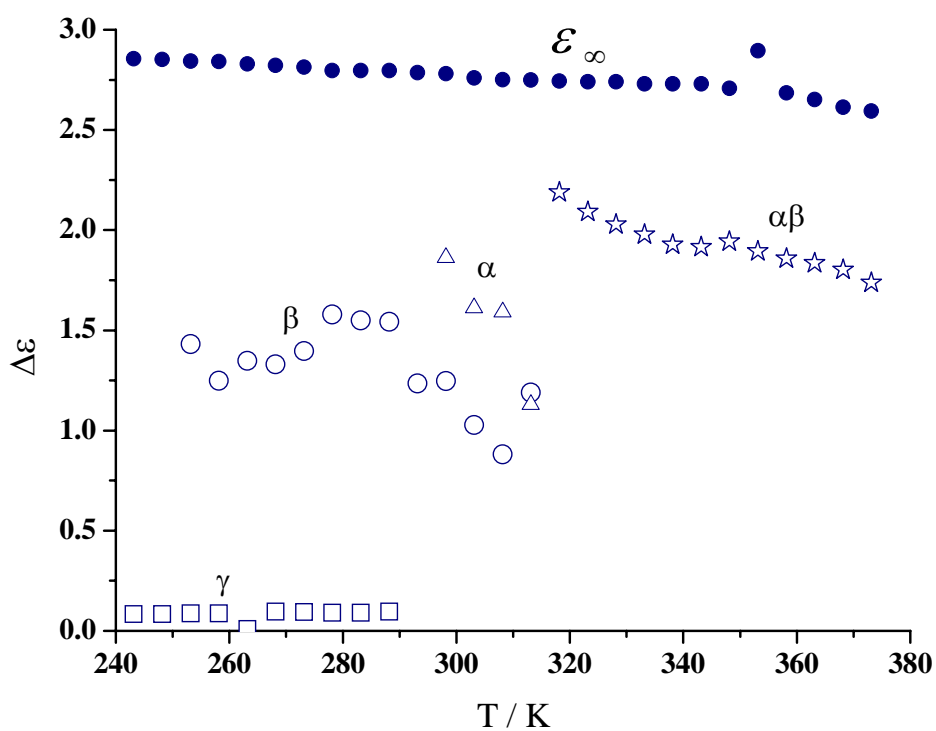


Fig. III.31 – Variação de $\Delta\epsilon$ em função da temperatura, para o PnBMA (Método 1)

De acordo com a figura anterior verifica-se que $\Delta\epsilon_\alpha$ e $\Delta\epsilon_\beta$ possuem valores bastante próximos, sendo em média $\Delta\epsilon_\alpha$ superior. $\Delta\epsilon_\gamma$ é dos processos o que evidencia um valor mais baixo para esta grandeza, sendo o valor de $\Delta\epsilon_{\alpha\beta}$ o maior. Relativamente à variação com a temperatura, os processos α e $\alpha\beta$ apresentam uma força de relaxação que vai diminuindo à medida que a temperatura aumenta.

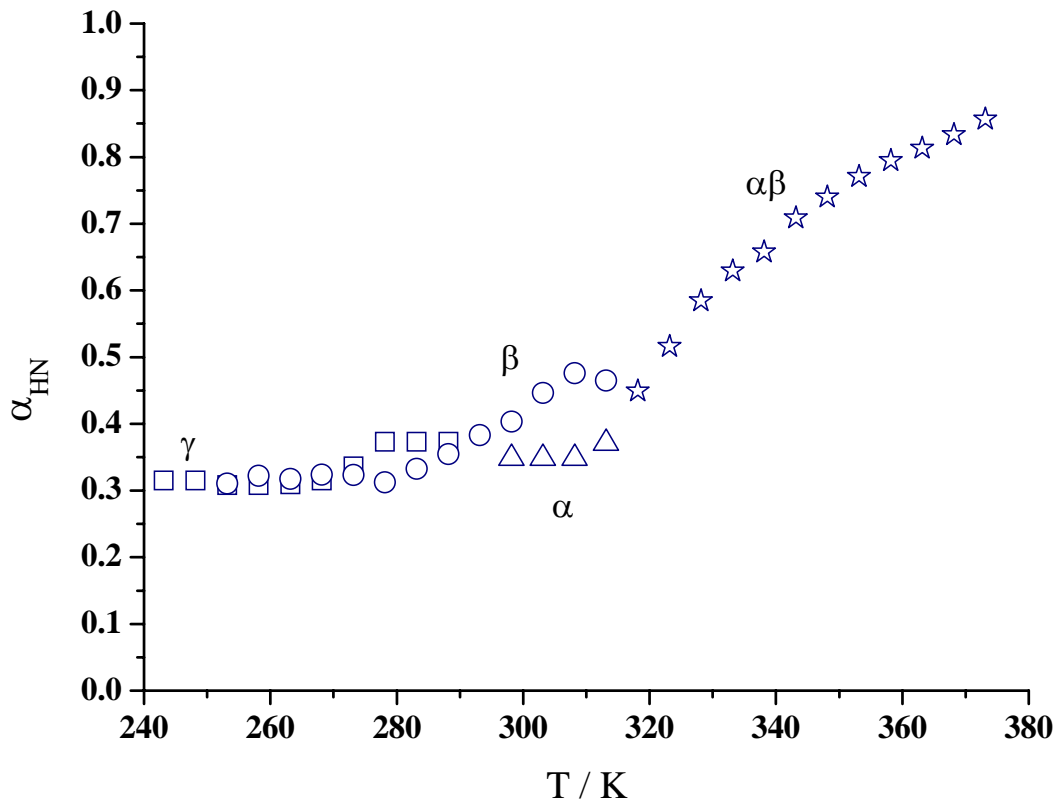


Fig. III.32 – Variação de α_{HN} em função da temperatura, evidenciando o processo $\alpha\beta$ para o PnBMA (Método 1)

Passando a analisar o comportamento do parâmetro α_{HN} este para todos os processos de relaxação mantém-se inicialmente constante e depois aumenta com o aumento da temperatura. O parâmetro de forma relativo ao processo de relaxação α evidencia um aumento mais pronunciado com o aumento da temperatura.

Na figura III.33 efectuou-se o estudo dos dados experimentais através do ajuste das curvas de permitividade complexa, tendo como objectivo manter os processos α e β por um maior número de temperaturas, de forma a melhor conseguir caracterizar o processo de relaxação

α , principalmente. Nomeadamente, para os polímeros PMMA e PEMA, verificou-se que o programa utilizado no ajuste, *WinFit*, não conseguia distinguir processos com tempos de relaxação muito próximos, optando por anular um deles.

Para o PnBMA esse estudo foi realizado tendo sido conseguido caracterizar os processos α e β independentemente, até ao valor máximo de temperatura medido, representado na figura III.33. Este facto talvez se deva à evidência de uma menor cooperatividade entre as cadeias poliméricas, pois o grupo lateral possui um tamanho maior do que o do PMMA e PEMA, possibilitando uma menor interacção entre as cadeias vizinhas (efeito de plastificação interna).

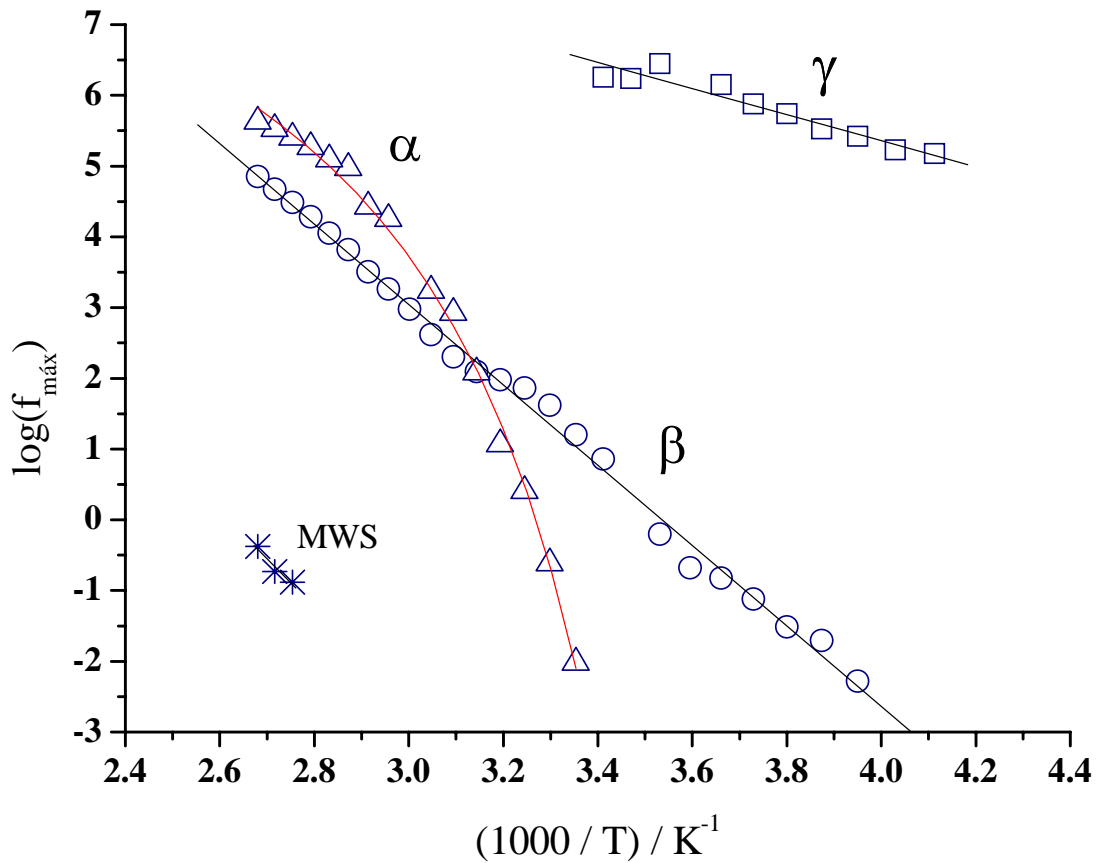


Fig. III.33 – Dependência da frequência de relaxação com o inverso da temperatura, evidenciando os processos α e β distintos, para o PnBMA (Método 1)

Método 2 – método das temperaturas equivalentes

O tratamento dos dados experimentais foi realizado para o PnBMA segundo o Método 2 e posteriormente também foi testado para algumas temperaturas dos outros polímeros, reforçando uma maior confiança neste método.

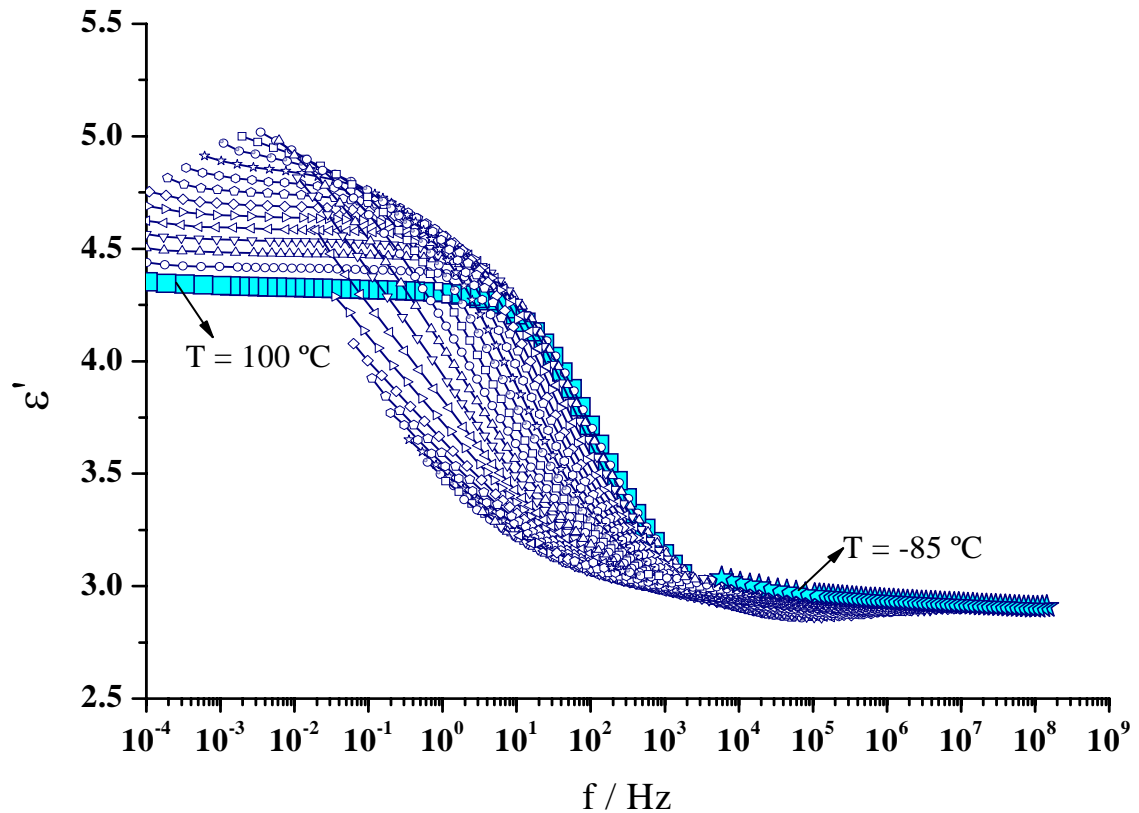


Fig. III.34 – Parte real da permissividade do PnBMA em função da frequência, no intervalo de temperaturas de -85 a 100°C (Método 2), para $T' = 24\text{ °C}$

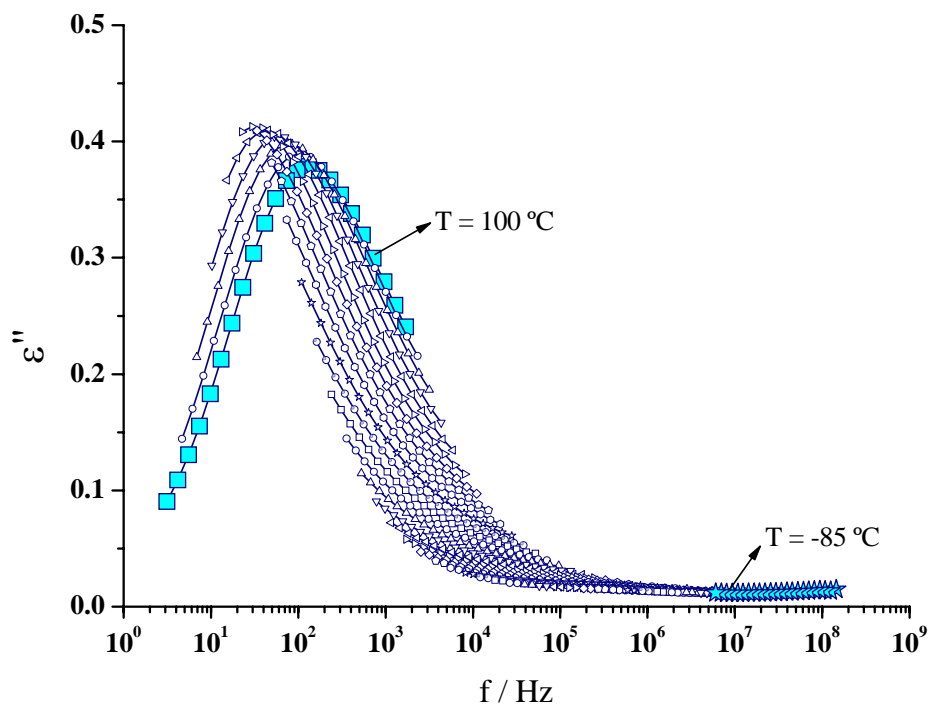


Fig. III.35 – Parte imaginária da permissividade em função da frequência, no intervalo de temperaturas de 85 a 100 °C, do PnBMA (Método 2), para $T' = 24$ °C

O gráfico da figura III.36 apresenta o tratamento dos resultados do PnBMA, para os processos de relaxação, utilizando o Método 1 e o Método 2.

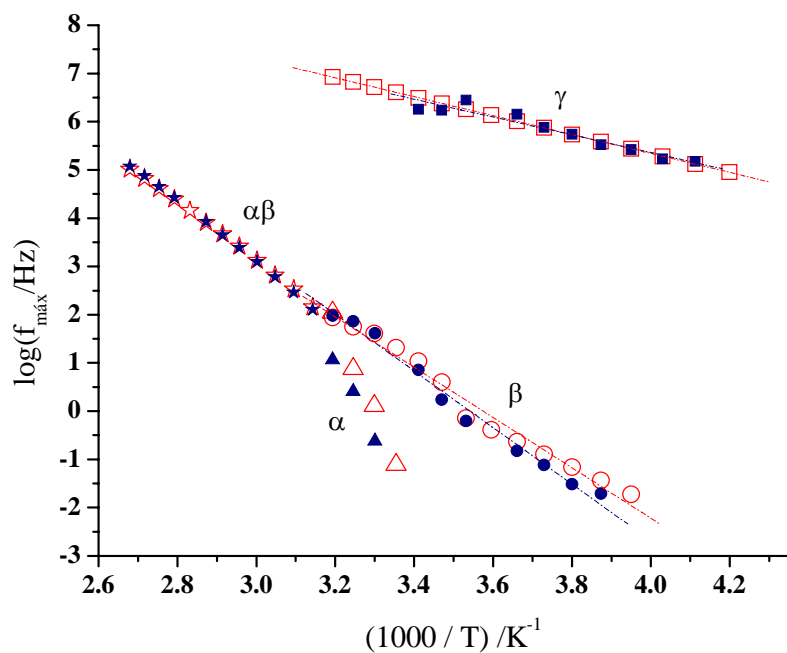


Fig. III.36 – Gráfico de Arrhenius, comparando os dois métodos, para o PnBMA. Os pontos a vermelho representam o ajuste segundo o Método 2 e os pontos a azul representam o ajuste através do Método 1

Tabela III.8 – Apresentação da comparação do tratamento dos resultados para os processo de relaxação que variem segundo Arrhenius, para os dois métodos em estudo

		$(f_0 \pm \Delta f_0)$ / Hz	$(E_a \pm \Delta E_a)$ / kcalmol ⁻¹	$\Delta\epsilon$	R	
Processos de Relaxação	γ	$(3.4 \pm 5.4) \times 10^{13}$	8.4 ± 0.8	$[0.009 : 0.1]$	0.963	MÉTODO 1
	β	$(4.7 \pm 8.6) \times 10^{21}$	27.0 ± 1.0	$[0.9 : 1.6]$	0.993	
Processos de Relaxação	γ	$(3.4 \pm 5.4) \times 10^{13}$	8.4 ± 0.8	$[0.06 : 0.1]$	1	MÉTODO 2
	β	$(7.6 \pm 4.6) \times 10^{20}$	26.0 ± 1.2	$[0.7 : 2.1]$	0.989	

De acordo com a tabela III.8, verifica-se uma concordância entre os valores obtidos através dos dois métodos em estudo, da E_a e f_0 para o processo de relaxação γ , verificando-se no entanto, uma discordância no valor de f_0 para o processo de relaxação β .

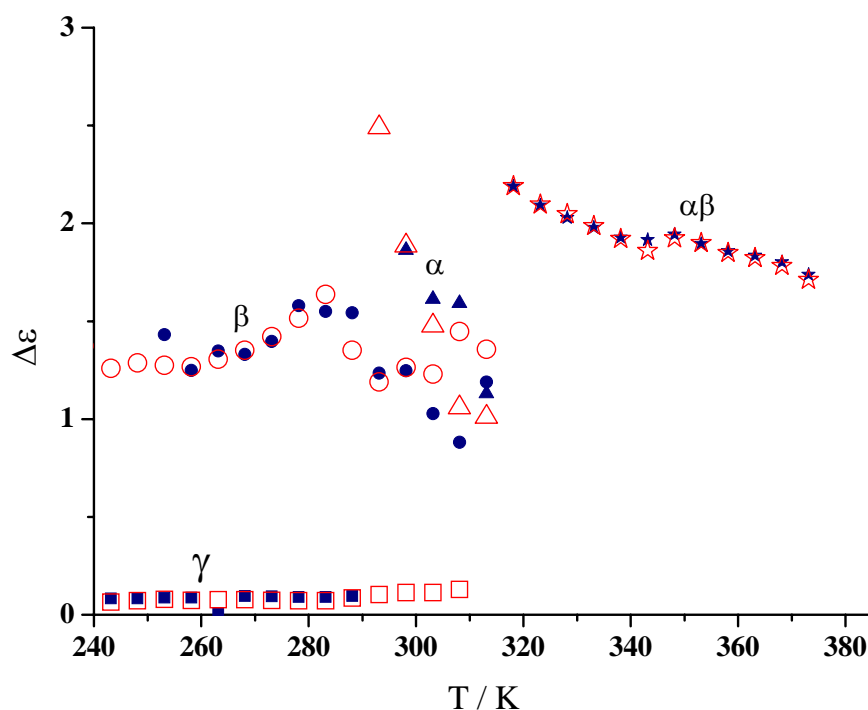


Fig. III.37 – Gráfico da força dielétrica, $\Delta\epsilon$ em função da temperatura, comparando os dois métodos, para o PnBMA. Os pontos vazios vermelhos representam valores de $\Delta\epsilon$ segundo o Método 2 e os pontos cheios azuis representam valores de $\Delta\epsilon$ através do Método 1

Conforme se pode observar no gráfico ilustrado na figura III.37, verifica-se uma concordância entre os valores da força de relaxação, obtidos por dois métodos distintos: Método 1 e Método 2.

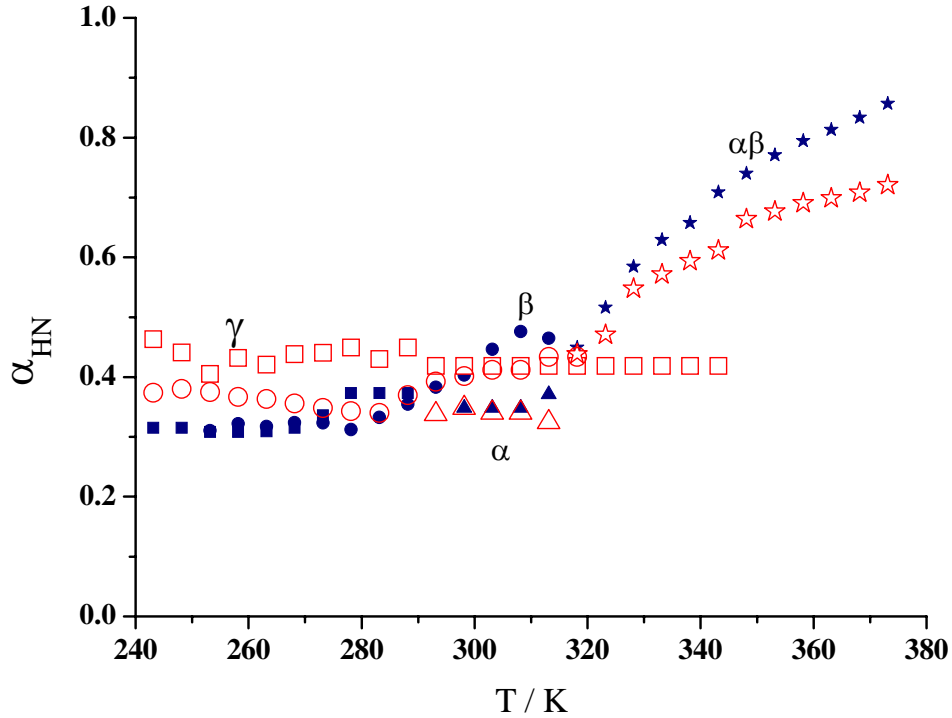


Fig. III.38 – Gráfico do parâmetro de forma α_{HN} em função da temperatura, comparando os dois métodos, para o PnBMA. Os pontos a vazão vermelhos representam valores de α_{HN} segundo o Método 2 e os pontos a cheio azuis representam valores de α_{HN} através do Método 1

Relativamente à variação do parâmetro de forma α_{HN} com a temperatura, observa-se uma certa coerência entre estes dois métodos, apesar dos seus valores divergirem ligeiramente. Para o processo de relaxação γ , no Método 2 obtiveram-se valores ligeiramente superiores aos obtidos através do Método 1, aproximadamente 0.1. Já para o processo de relaxação $\alpha\beta$, verificou-se o oposto, os valores obtidos do parâmetro de forma α_{HN} , são superiores, através do Método 1, observando-se que esta diferença vai aumentando com a temperatura.

3.1.5.2 – Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Esta medida foi realizada com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, tendo-se obtido para o PnBMA um valor da temperatura de transição vítrea de 24,5 °C, medido no ponto médio da região do decréscimo do fluxo de calor, como ilustra a figura abaixo.

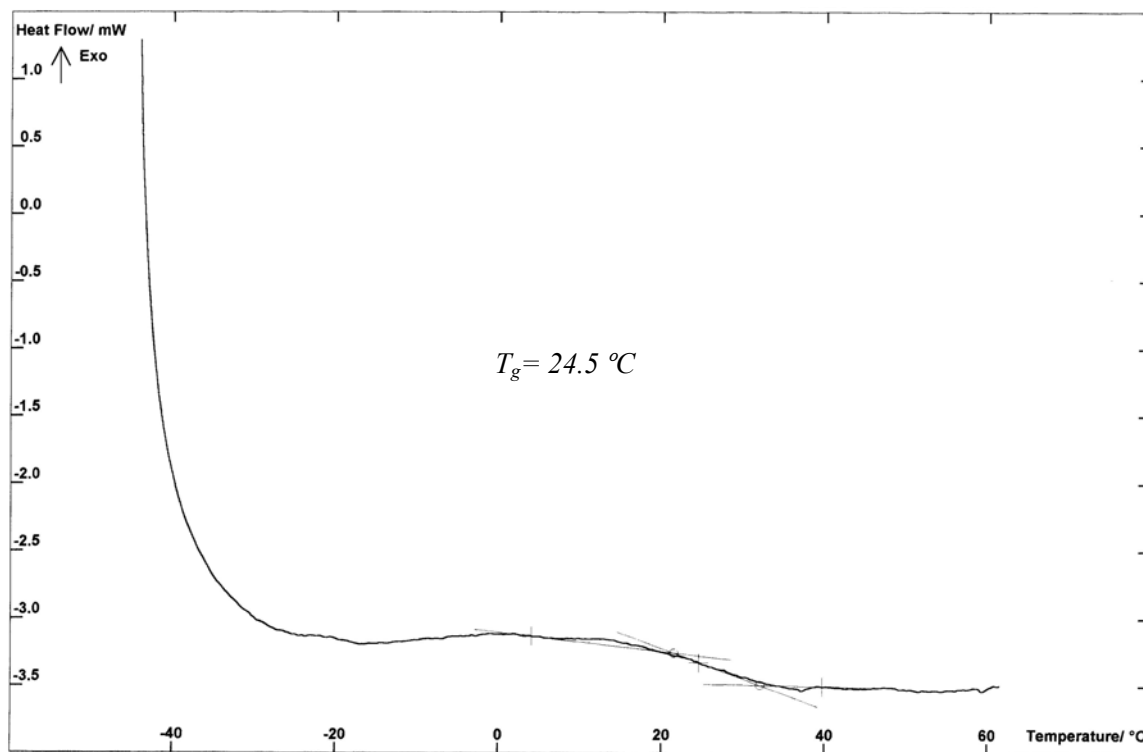


Fig. III.39 – Termograma do filme de PnBMA com uma taxa de aquecimento de 10°C/min

Na figura III.39, está presente o modo de obtenção da temperatura de transição vítrea segundo o método de DSC.

3.1.5.2 – Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (TSDC)

Para a realização do estudo do PnBMA através desta técnica de medida, fizeram-se dois ensaios, com a aplicação de campos eléctricos de diferentes valores de $1,5 \times 10^6$ V/m e $3,0 \times 10^6$ V/m, respectivamente. As temperaturas de polarização foram muito próximas, a 213 K para o primeiro ensaio, sujeito a um campo eléctrico menor e 223 K para o ensaio

sujeito ao campo eléctrico maior. O principal objectivo desta alteração foi a verificação da interferência da intensidade do campo eléctrico aplicado em medidas de TSDC.

Seguidamente irão visualizar-se os gráficos relativos aos ensaios mencionados anteriormente de medição da corrente de despolarização em função da temperatura, para cada campo aplicado (fig. III.40 e fig. III.41) e posteriormente é feita uma comparação entre estes, através da análise gráfica (fig. III.42).

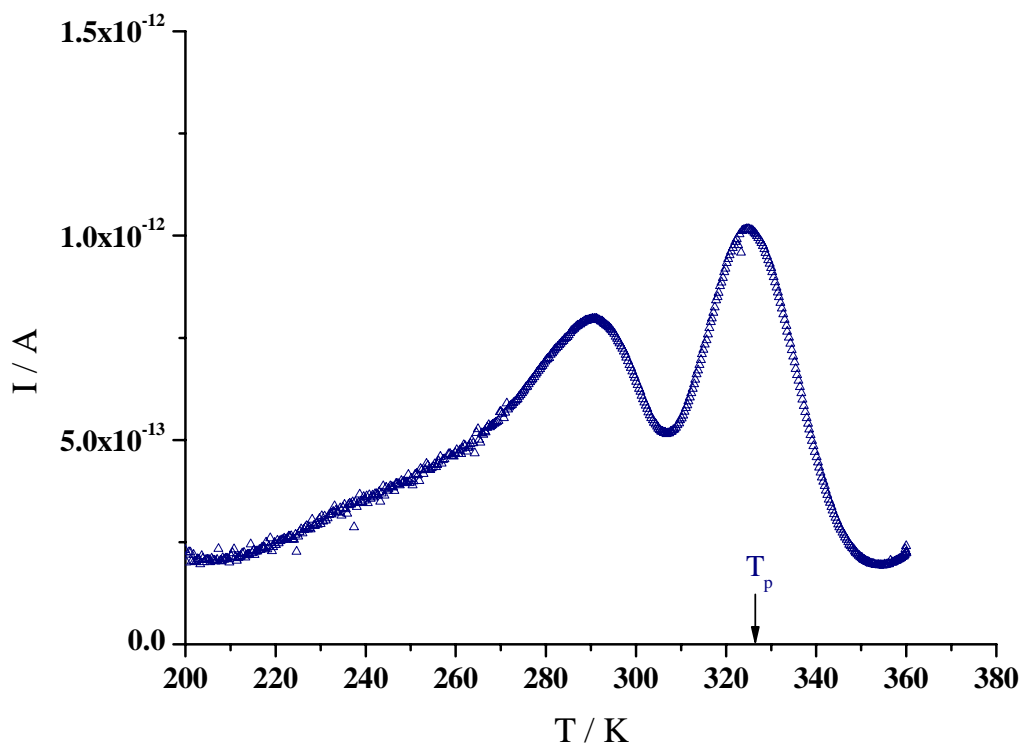


Fig. III.40 – Gráfico dos valores da corrente em função da temperatura, para o PBnMA ($E = 1,5 \times 10^6$ V/m), a $T_p = 313$ K

Segundo a figura III.40, são visíveis dois processos de relaxação, um para $T = 290$ K e outro para $T = 330$ K, aproximadamente. Não se consegue visualizar com grande facilidade o outro pico, para $T = 230$ K, aproximadamente. Relativamente aos resultados obtidos para o PMMA e PEMA através de TSDC, é notório para o PnBMA uma individualização dos processos de relaxação presentes neste material.

A figura III.41 ilustra a mesma representação da figura III.40, para um campo eléctrico de maior intensidade de 3.0×10^6 V/m, sendo a temperatura de polarização ligeiramente superior. O pico difícil de visualizar, referido na figura III.40 torna-se agora mais visível na figura III.41.

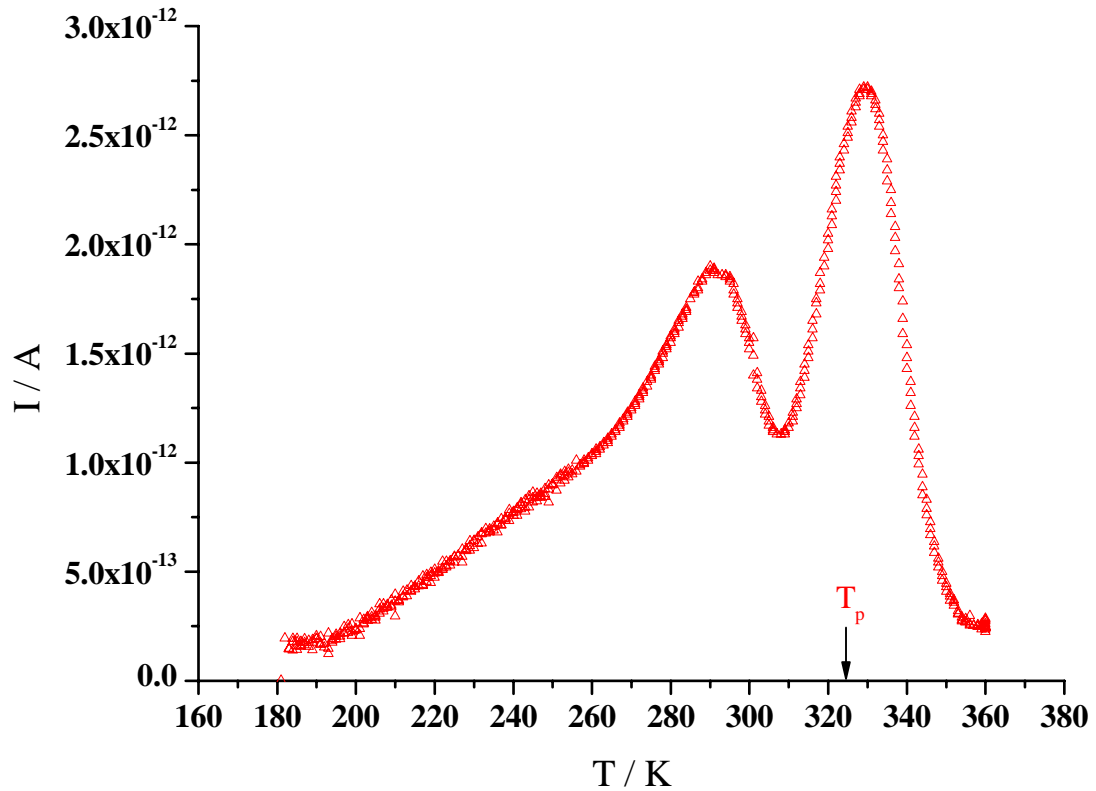


Fig. III.41 – Gráfico dos valores da corrente em função da temperatura, para o PBnMA ($E = 3.0 \times 10^6$ V/m), a $T_p = 323$ K

A figura III.42 compara a variação da corrente de despolarização com a temperatura, segundo os dois campos eléctricos aplicados: $E = 1.5 \times 10^6$ V/m e $E = 3.0 \times 10^6$ V/m de acordo com as temperaturas de polarização referidas.

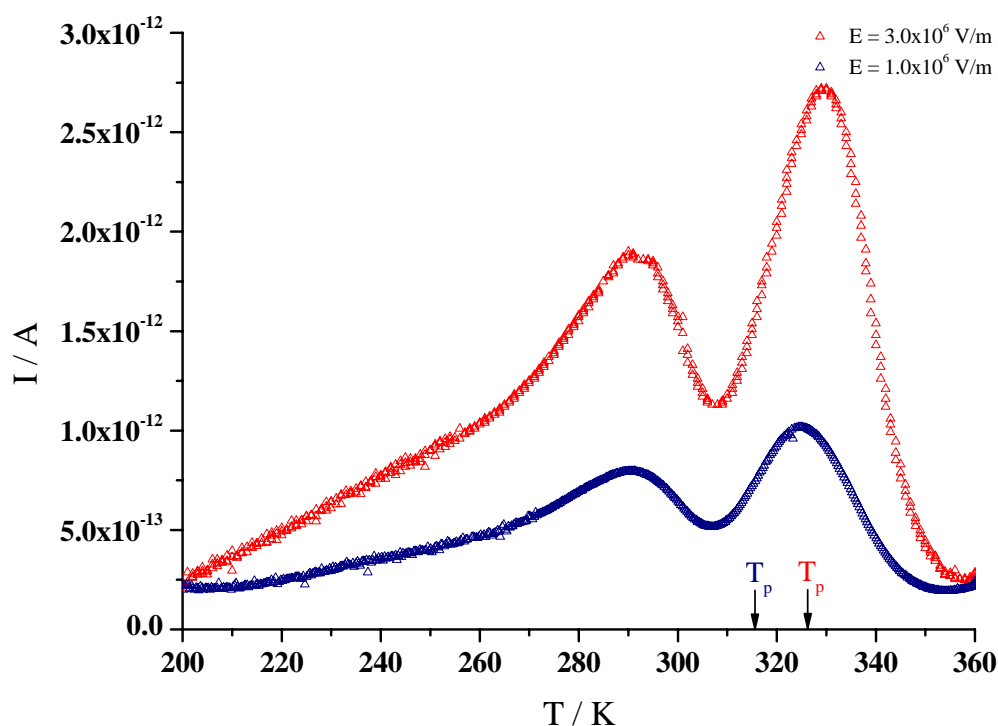


Fig. III.42 – Gráfico da comparação dos valores da corrente em função da temperatura, para o PnBMA, em que a representação através de pontos a azul é para uma intensidade de campo eléctrico de $E = 1,5 \times 10^6 \text{ V/m}$ e a representação a pontos a vermelho para $E = 3,0 \times 10^6 \text{ V/m}$, a T_p muito próximas

De acordo com a figura III.42, é notória a variação da intensidade da corrente de despolarização, consoante o campo aplicado. Assim, quanto mais elevado for o campo aplicado, maior será o número de cargas que conseguem polarizar e após retirar o mesmo, é evidente que o número de cargas despolarizadas também aumentará, para a mesma temperatura.

A figura III.43 representa a comparação dos resultados através das técnicas em estudo, DRS e TSDC, verificando uma coerência dos resultados.

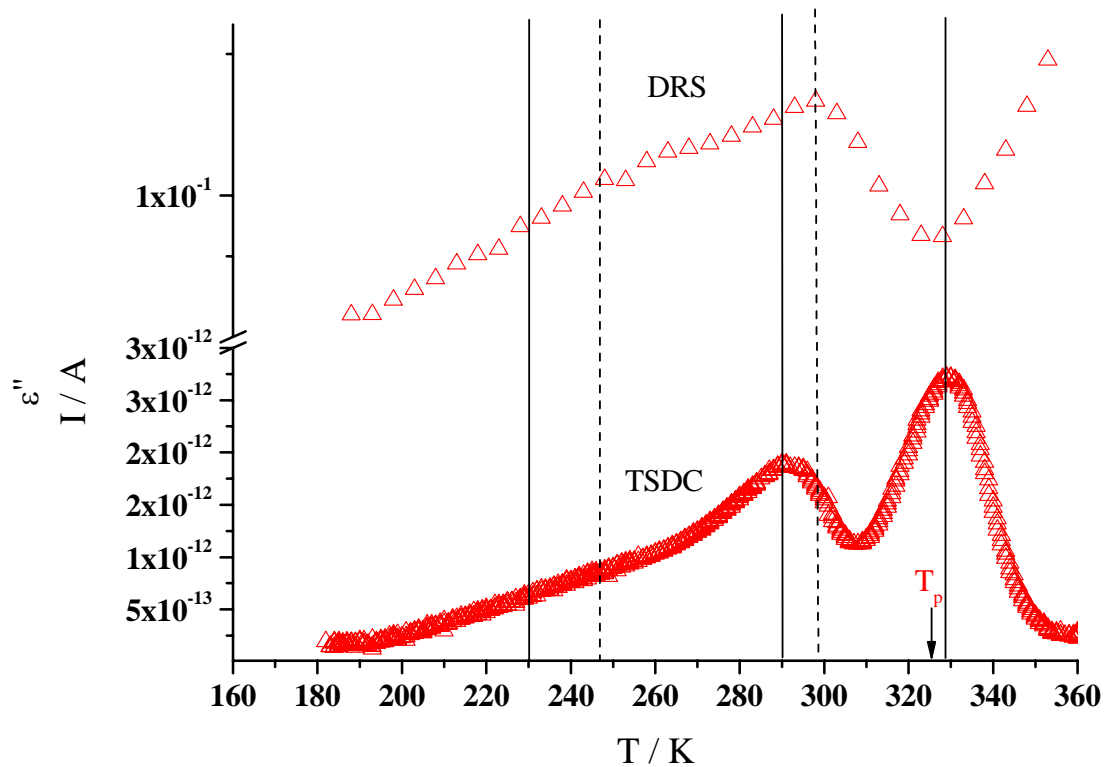


Fig. III.43 – Comparação das medidas realizadas por DRS para $f=100$ mHz e TSDC, para o PnBMA. A representação através de pontos vazios corresponde a medidas de DRS e representação compacta corresponde a medidas de TSDC para um campo aplicado de intensidade de 3.0×10^6 V/m e $T_p = 323$ K

3.2 – Comparação dos polímeros

3.2.1 – DRS

Após terem sido realizadas medidas de DRS e se ter procedido a estudos para descrever o comportamento dos polímeros, torna-se necessário evidenciar o que os distingue e assemelha de forma a obter uma caracterização mais completa.

Relativamente aos Mapas de Relaxação obtidos para cada polímero, que representam a variação de $\log(f_{\max} / \text{Hz})$ em função de $(1000/T) / \text{K}$, são analisados em simultâneo, todos os processos de relaxação presentes no mesmo, através de um gráfico único. Posteriormente, analisa-se individualmente os processos de relaxação, começando pelo gama, γ , seguido do beta, β , do alfa, α , e do processo alfabeta, $\alpha\beta$, comparando os resultados obtidos para cada

polímero de força de relaxação, $\Delta\epsilon$ e do parâmetro alfa, α_{HN} , em função da temperatura. Deve ser salientado que, este estudo é feito a partir do tratamento dos dados experimentais através da técnica de DRS seguindo o Método 1, já descrito anteriormente.

Começando pelos Mapas de Relaxação, o gráfico seguinte representa a variação de $\log(f_{\max}/\text{Hz})$ em função de $\frac{1000}{T}/K^{-1}$, para os três polímeros evidenciando o comportamento tipo Arrhenius dos processos de relaxação γ , β dos polímeros PMMA, PEMA e PnBMA e $\alpha\beta$ para o PMMA. O comportamento dos processos α dos três polímeros em estudo e $\alpha\beta$ para o PEMA e PnBMA está de acordo com a equação VFTH.

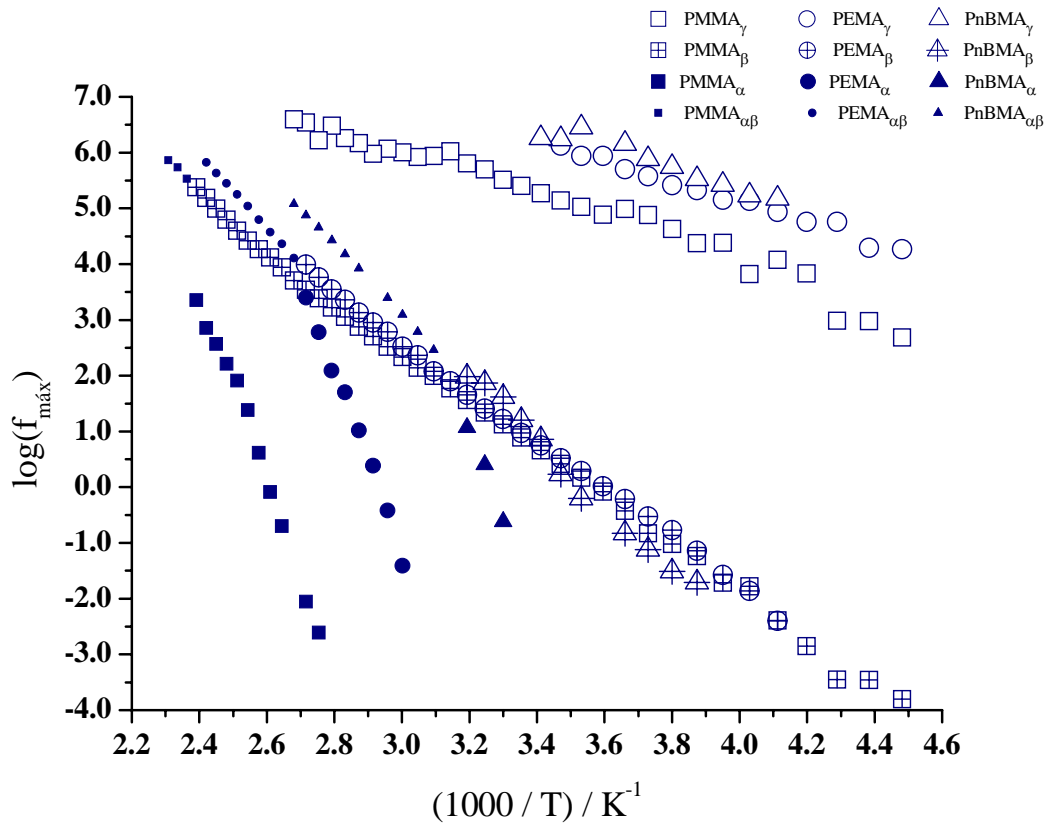


Fig. III.44 – Mapa de relaxação para todos os processos presentes no PMMA, PEMA e PnBMA, em que os símbolos em aberto representam o processo de relaxação γ , símbolos cruzados representam o processo de relaxação β , símbolos fechados representam o processo de relaxação α e símbolos fechados de menor tamanho representam o processo de relaxação $\alpha\beta$

De acordo com o gráfico da figura III.44, verifica-se que tanto o PMMA como o PEMA possuem o mesmo perfil, assemelhando-se ao cenário do tipo B (Fig. III.45), tornando-se

evidente que o processo β é o precursor do processo cooperativo α , para as mais altas temperaturas.

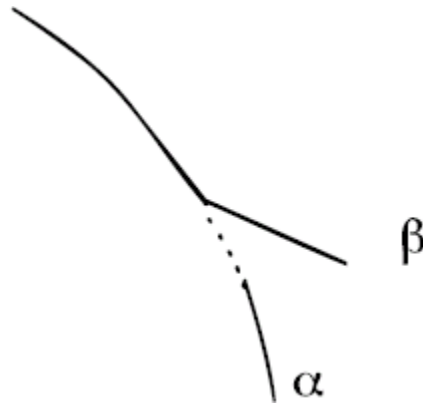


Fig. III.45 – Cenário do tipo B, com um precursor localmente coordenativo, característico do PMMA e PEMA

Para o PnBMA, o perfil identificado é um pouco diferente do reportado para o PMMA e PEMA, dizendo-se que o cenário é o do tipo convencional (Fig. III.46) revelando pouca cooperatividade entre os processos de relaxação, pois quando se torna visível o processo α os processos subvítreos não são afectados, veja-se o processo β em que o valor da sua E_a não é afectado.

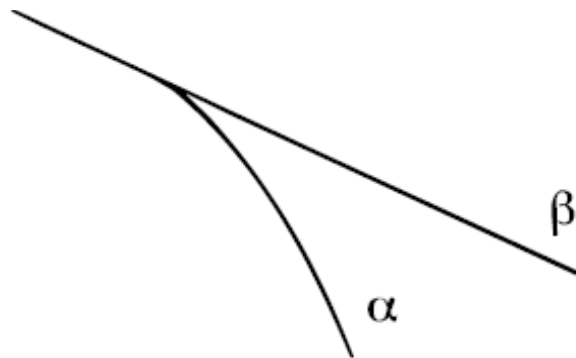


Fig. III.46 – Cenário do tipo convencional, característico do PnBMA

Os perfis obtidos para o PEMA e PMMA estão de acordo com o que é reportado na literatura, nomeadamente com Garwe *et al* [Garwe 1996]. Já para o PnBMA o cenário de acoplamento dos processos α e β dando origem a outro processo denominado por $\alpha\beta$ está de acordo com o estudo realizado por Meniszez *et al* [Meniszez 2005] diferindo, no entanto,

do cenário já conhecido, em que os processos α e β se encontravam completamente individualizados [Garwe 1996].

Começando por analisar o processo de relaxação γ , a tabela III.9 descreve os valores da E_a e f_0 deste processo para os três polímeros em estudo.

Tabela III.9 – Comparação dos valores obtidos de E_a e f_0 para o processo γ , para o PMMA, PEMA e PnBMA

Polímeros	$(E_a \pm \Delta E_a)$ / $kcal.mol^{-1}$	$(f_0 \pm \Delta f_0)$ / Hz	$\Delta\epsilon$	R	Processo γ
PMMA	9.2 ± 0.3	$(7.3 \pm 4.0) \times 10^{12}$	$[0.2 : 0.3]$	0.983	
PEMA	8.3 ± 0.3	$(1.4 \pm 0.8) \times 10^{13}$	$[0.2 : 0.3]$	0.992	
PnBMA	8.4 ± 0.8	$(3.4 \pm 5.5) \times 10^{13}$	$[0.009 : 0.1]$	0.963	

Quanto aos valores de E_a deste processo, rondam os 9 kcal.mol^{-1} para os três polímeros, característico de polímeros da família dos PnAMAs.

Relativamente a f_0 esta apresenta um valor compreendido entre os 10^{12} e os 10^{13} Hz. Dos três polímeros o PMMA é o que evidencia um valor de f_0 ligeiramente mais baixo, talvez devido à maior proximidade das cadeias poliméricas.

A atribuição do processo γ é devida aos movimentos de rotação no grupo dipolar [R], não tendo a ver com o grupo éster, nem com o grupo metilo $-CH_3$ da cadeia principal, pois se assim fosse, polímeros da família dos polimetacrilatos que apenas diferiam na cadeia lateral não possuíam o mesmo valor de E_a . A título de exemplo, veja-se o estudo realizado por G. Domínguez-Espinoza *et al* a polímeros da família dos polimetacrilatos, cuja cadeia lateral é constituída um grupo metilo ligado a diferentes átomos de C do ciclo-hexano (diagramas esquemáticos ilustrados na figura III.47): P2MCHMA, P3MCHMA e P4MCHMA.

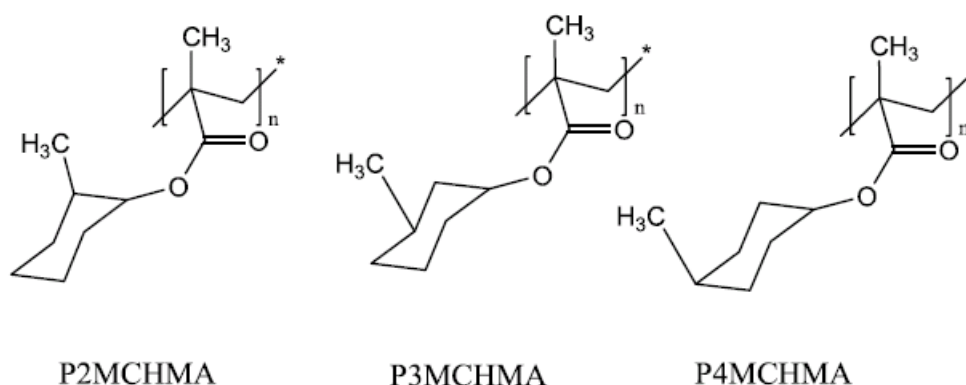


Fig. III.47 – Diagramas esquemáticos do P2MCHMA, P3MCHMA e P4MCHMA
[Domínguez-Espinoza 2005]

Os valores da E_a rondavam os 10 kcal.mol⁻¹ diferindo entre eles 1 kcal.mol⁻¹, reforçando a ideia de que o processo γ é devida aos movimentos de rotação manifestados maioritariamente no grupo dipolar presente na cadeia lateral.

A intensidade da permissividade para o processo de relaxação em análise, $\Delta\epsilon_\gamma$, para o PMMA, PEMA e PnBMA, varia de acordo com o gráfico da figura III.48.

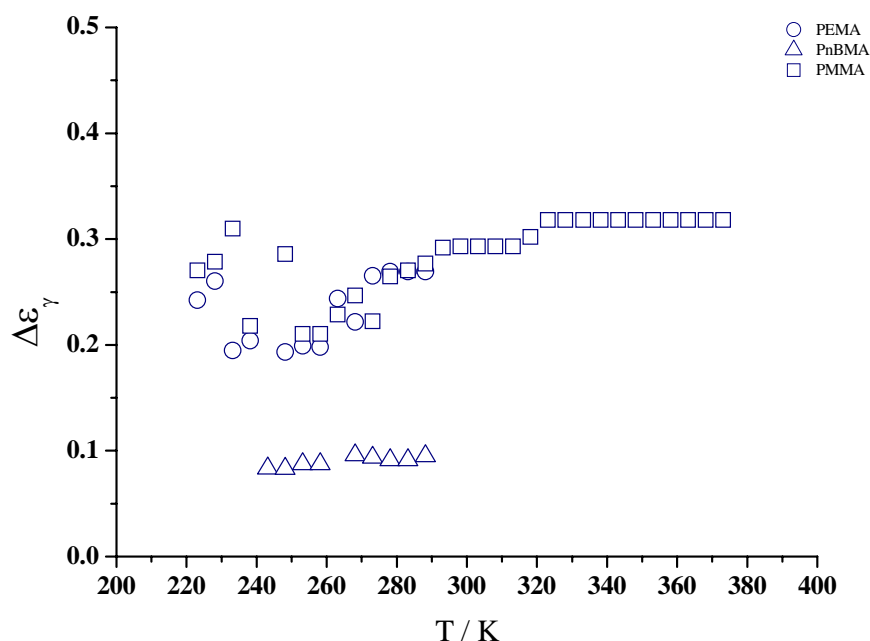


Fig. III.48 – Gráfico que traduz a força de relaxação para o processo de relaxação gama em função da temperatura, para o PMMA, PEMA e PnBMA

De acordo com o gráfico da figura III.48, pode verificar-se que a força de relaxação relativa ao processo de relaxação γ é semelhante para os polímeros PMMA e PEMA sendo um pouco mais baixa para o PnBMA. Relativamente à variação de $\Delta\epsilon$, esta vai aumentando com o aumento da temperatura, embora para o PnBMA este não aumente tão significativamente.

Ainda, para o processo de relaxação γ , os valores do parâmetro de forma α variam com a temperatura de acordo com o gráfico da figura III.49.

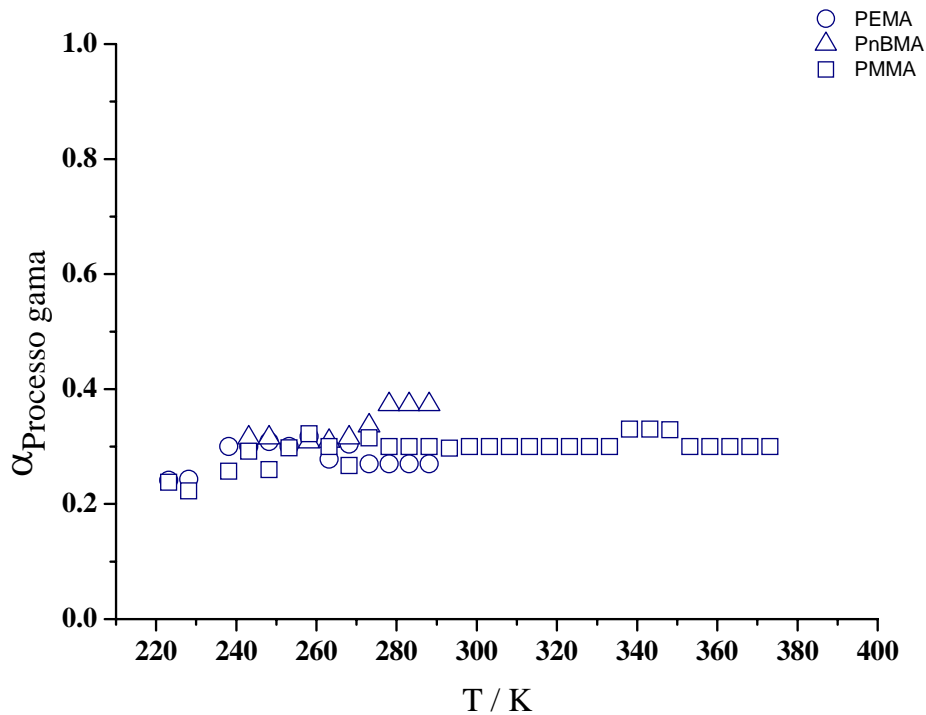


Fig. III.49 – Gráfico que traduz o valor do parâmetro de forma α , para o processo de relaxação gama em função da temperatura, para o PMMA, PEMA e PnBMA

Os polímeros para o processo de relaxação subvítreo γ apresentam valores muito semelhantes para o parâmetro de forma α_{HN} , próximos de 0.3, implicando que as suas vizinhanças têm uma heterogeneidade muito semelhante.

Segundo os gráficos das figuras III.48 e III.49, pode concluir-se que para o processo γ , os polímeros em estudo apresentam forma idêntica e tanto o PMMA como o PEMA possuem uma força de relaxação também bastante semelhante apresentando para o PnBMA um valor inferior.

Passando a analisar o processo de relaxação β , a tabela III.10 descreve os valores da E_a e f_0 deste processo para os três polímeros em estudo.

Tabela III.10 – Comparação dos valores obtidos de E_a e f_0 para o processo β , para o PMMA, PEMA e PnBMA

Polímeros	$(E_a \pm \Delta E_a)$ / kcal.mol^{-1}	$(f_0 \pm \Delta f_0)$ / Hz	$\Delta \varepsilon$	R	Processo β
PMMA	19.5 ± 0.1	$(8.6 \pm 2.0) \times 10^{15}$	$[1.6 : 2.9]$	0.999	
	28.0*	5.8×10^{20} *		*	
PEMA	19.9 ± 0.3	$(1.5 \pm 0.7) \times 10^{16}$	$[1.8 : 3.1]$	0.997	
	27.1*	7.0×10^{20} *		*	
PnBMA	27.0 ± 1.0	$(4.7 \pm 8.6) \times 10^{21}$	$[0.9 : 1.6]$	0.993	

* - estes resultados não vêm afectados de incerteza devido a terem sido obtidos a partir de uma recta definida por poucos pontos experimentais

Analisando a tabela III.10, verifica-se que o valor médio de E_a para o PMMA e PEMA é aproximadamente 24 kcal.mol^{-1} sendo mais elevado para o PnBMA, 27 kcal.mol^{-1} . O aumento da cadeia lateral, conduz ao aumento da mobilidade intramolecular, gerando um maior número de diferentes conformações possíveis [Correia 2002]. Assim, é criada uma grande diversidade de microambientes para a ocorrência de mecanismos de relaxação, conduzindo ao alargamento das relaxações, explicando o aumento do valor de E_a do processo β para o PnBMA, face ao PMMA e PEMA.

Os gráficos das figuras III.49 e III.50 a variação da intensidade do processo beta, $\Delta \varepsilon_\beta$ e do parâmetro de forma, α_{HN} com a temperatura, para os polímeros em estudo.

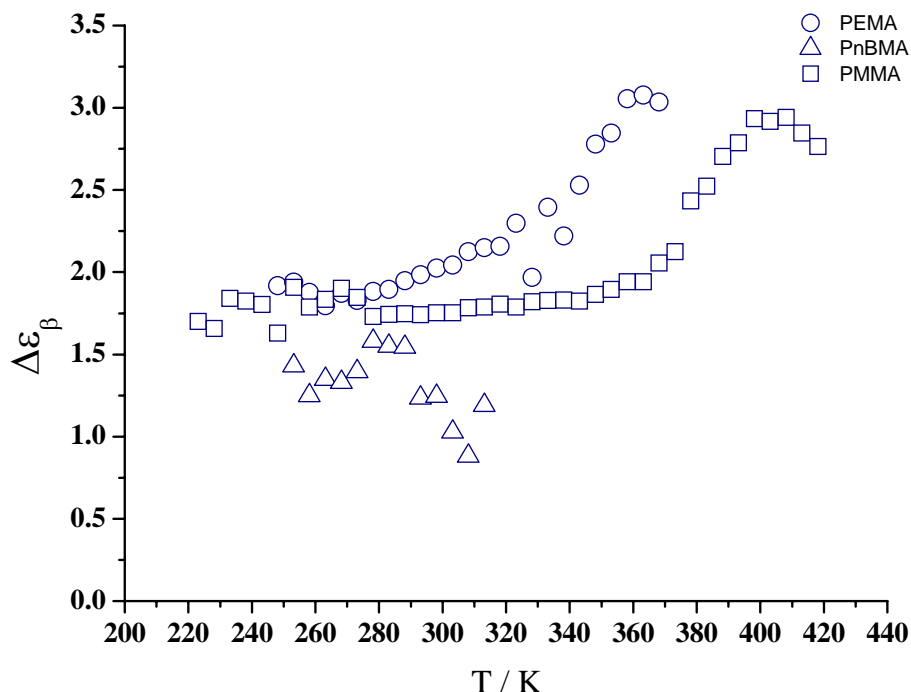


Fig. III.50 – Gráfico que traduz a força de relaxação para o processo de relaxação beta em função da temperatura, para o PMMA, PEMA e PnBMA

Para este processo de relaxação é notável que os polímeros PMMA e PEMA não possuem valores de força de relaxação muito distintos, no entanto realça-se novamente o PnBMA como sendo o que possui um valor mais baixo. Segundo Floudas *et al* este decréscimo de intensidade para o polímero com cadeia lateral mais longa deve-se essencialmente à diminuição do efeito da densidade dipolar por unidade de volume, sendo tanto menor quanto maior for o número de átomos de C da cadeia lateral [Floudas 1995].

Relativamente à variação desta grandeza com a temperatura, para o processo β , é visível que esta vai sendo mais ou menos constante para temperaturas mais baixas, e aumenta consideravelmente até ligeiramente acima da temperatura da transição vítrea, para o PMMA e PEMA, baixando posteriormente. Mais uma vez, o PnBMA possui um comportamento um pouco diferente dos anteriores, mas verifica também um decréscimo da $\Delta\epsilon$ para temperaturas superiores às da sua T_g .

De acordo com a figura III.44, verifica-se que para temperaturas inferiores às da T_g de cada polímero, a frequência relativa ao processo β é aproximadamente a mesma. O mesmo já não

se verifica para temperaturas superiores à T_g , em que o valor da frequência medida vai aumentando tanto quanto maior for a temperatura, verificando-se que para o processo $\alpha\beta$, o tempo de relaxação correspondente ao PnBMA é o menor, seguido do PEMA e por fim do PMMA.

Passando à análise da forma das curvas de permissividade do processo de relaxação β , para os três polímeros em estudo, verifica-se que o valor do parâmetro de forma α_{HN} aumenta de acordo com o aumento da temperatura (fig. III.51).

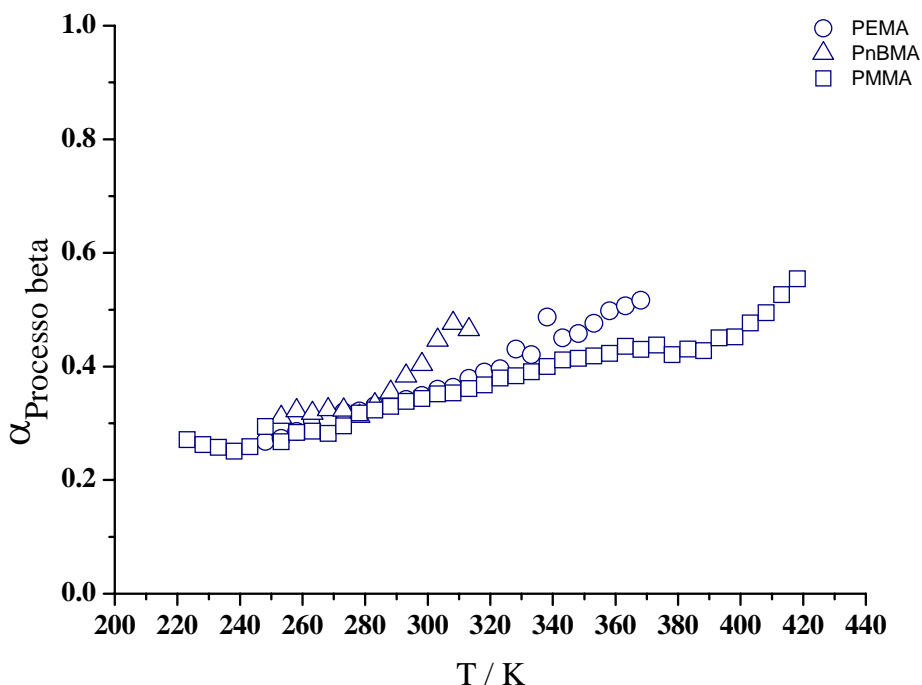


Fig. III.51 – Gráfico que traduz o valor do parâmetro de forma α_{HN} , para o processo de relaxação beta em função da temperatura, para o PMMA, PEMA e PnBMA

Relativamente à atribuição do processo de relaxação β , estudos em NMR referem que tanto no PMMA como no PEMA este processo está relacionado com movimentos de torção de 180° do grupo éster existente na cadeia lateral e são acompanhados pelo movimento da cadeia principal através da rotação ($\pm 23^\circ$ de amplitude) em torno do eixo local cuja rotação é

atribuída ao processo de relaxação α , [Schmidt-Rohr 1994], influenciando todas as cadeias da vizinhança.

Passando agora à análise do processo de relaxação α , na tabela III.11 estão apresentados os valores da temperatura de transição vítrea, T_g , energia de activação, E_a e índice de fragilidade, m , deste processo, para os três polímeros em estudo.

O valor correspondente a T_g foi obtido substituindo na equação (35) o valor de τ para 100 segundos e os valores correspondentes a E_a e m , foram obtidos de acordo com as equações (44) e (45), respectivamente.

Tabela III.11 – Comparação dos valores obtidos de E_a e m do processo α , para o PMMA, PEMA e PnBMA

<i>Polímeros</i>	T_g / K $T_g / ^\circ C$	E_a $/ kcal.mol^{-1}$	m	<i>Processo</i> α
<i>PMMA</i>	372.6 99.5	148	86	
<i>PEMA</i>	330.6 57.5	116	77	
<i>PnBMA</i>	296.8 23.6	103	76	

Tal como foi referido anteriormente, a fragilidade é uma medida da sensibilidade que um determinado material vitrificável apresenta em alterar a sua configuração estrutural, para pequenas variações de temperatura. Esta grandeza é quantificada pelo índice de fragilidade, m , e será tanto maior, quanto maior for o afastamento ao comportamento de Arrhenius.

De acordo com a tabela III.11 verifica-se que o PMMA possui maiores valores de E_a e m , seguido do PEMA e PnBMA. Assim, o PMMA é o material que apresenta um comportamento mais desviado do linear, do arrheniano e, relacionando este desvio à linearidade com a cooperatividade, é o que evidencia uma dinâmica molecular mais cooperativa.

Os resultados obtidos estão qualitativamente de acordo com os publicados na revisão bibliográfica [Beiner 2001], em que $m_{PMMA} = 136$, $m_{PEMA} = 68$ e $m_{PnBMA} = 48$. No caso do PnBMA, existe alguma controvérsia, $m_{PnBMA} = 103$ [Meniszez 2005] valor este bastante elevado.

Os gráficos traduzidos pelas figuras III.52 e III.53 traduzem a variação da intensidade, $\Delta\epsilon_\alpha$ e do parâmetro de forma, α_{HN} com a temperatura, para o processo vítreo α . Assim, após análise das figuras verifica-se que $\Delta\epsilon_\alpha$ diminui com o aumento da temperatura para este processo. Relativamente à figura III.53 os valores correspondentes α_{HN} diferem pouco entre si, sendo o PnBMA o mais baixo e o PMMA o que apresenta um valor ligeiramente mais elevado.

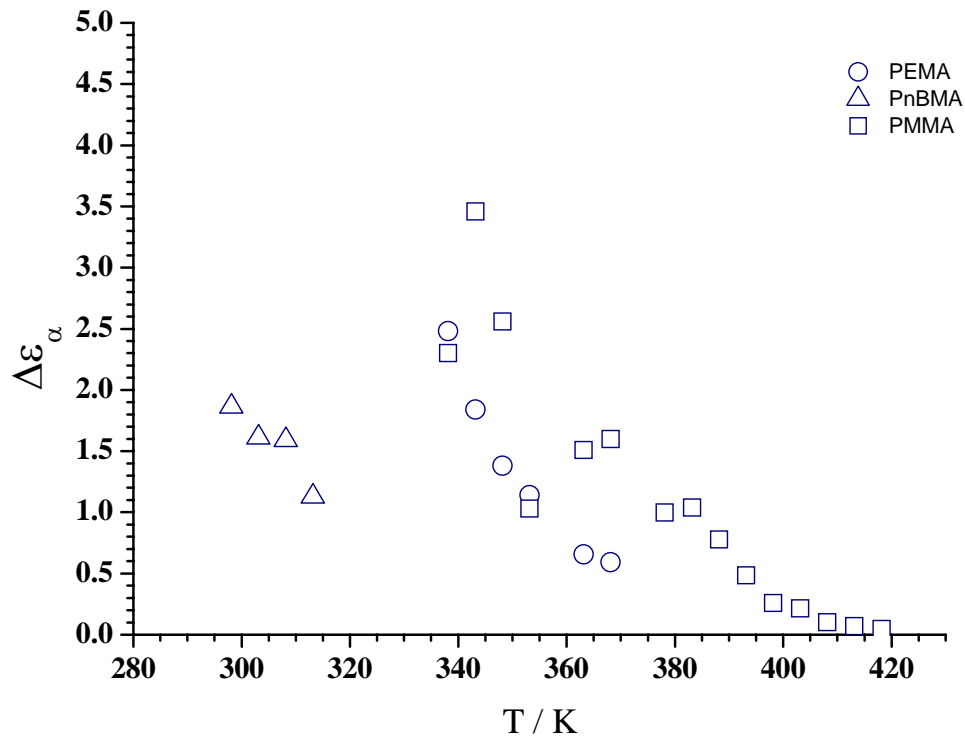


Fig. III.52 – Gráfico que traduz a força de relaxação para o processo de relaxação alfa em função da temperatura, para o PMMA, PEMA e PnBMA

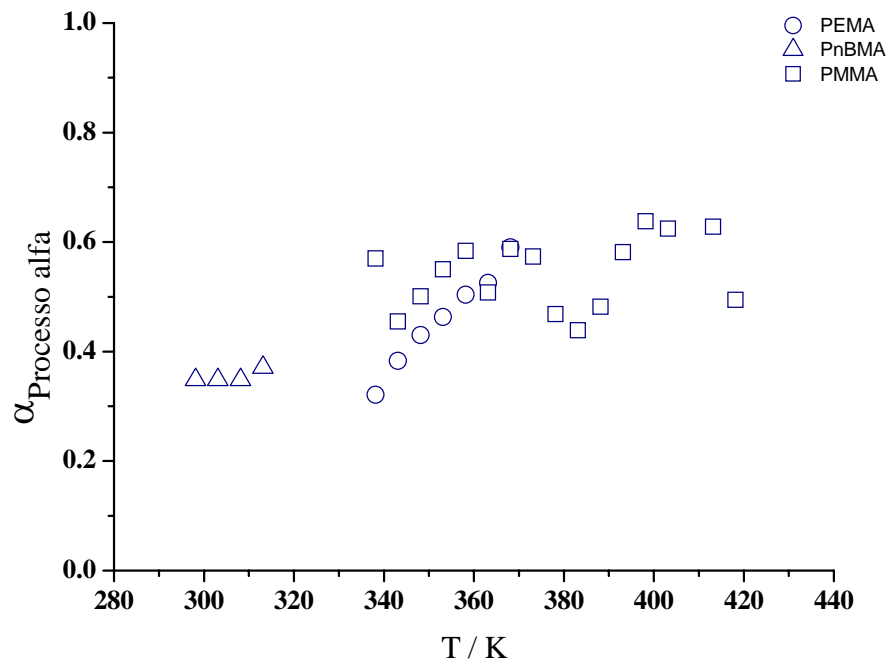


Fig. III.53 – Gráfico que traduz o valor do parâmetro de forma α_{HN} , para o processo de relaxação α em função da temperatura, para o PMMA, PEMA e PnBMA

O processo de relaxação $\alpha\beta$ é analisado através dos gráficos das figuras III.54 e III.55 que traduzem a variação da intensidade, $\Delta\epsilon_{\alpha\beta}$ e do parâmetro de forma, α_{HN} com a temperatura.

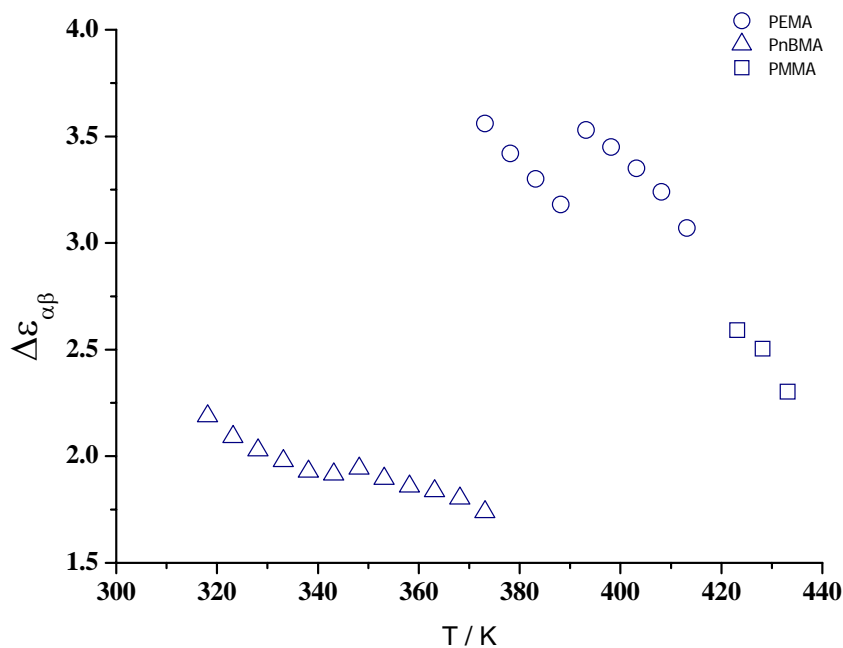


Fig. III.54 – Gráfico que traduz a força de relaxação para o processo de relaxação alfabeta em função da temperatura, para o PMMA, PEMA e PnBMA

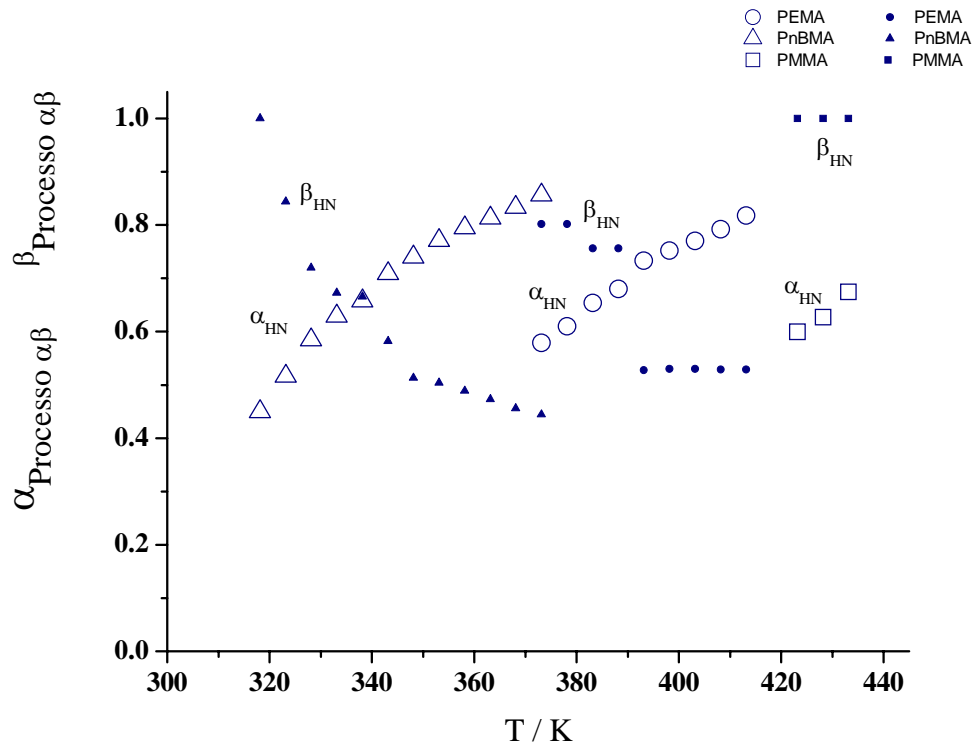


Fig. III.55 – Gráfico que traduz os valores dos parâmetro de forma α_{HN} e β_{HN} para o processo de relaxação alfabeta em função da temperatura, para o PMMA, PEMA e PnBMA. Em que os símbolos em aberto representam o parâmetro de forma α_{HN} e os símbolos fechados representam o parâmetro de forma β_{HN}

Relativamente ao processo $\alpha\beta$ a sua dinâmica, acima de T_g é assunto de alguma controvérsia [Meniszez 2005], pois tanto evidencia um comportamento de tempos de relaxação do tipo Arrhenius, como VFTH. Neste trabalho como a temperatura máxima atingida para o PMMA foi 160 °C, tem-se somente três pontos experimentais, tornando o estudo nesta região pouco confiante. Sy *et al* [Sy 2000] observaram processo $\alpha\beta$ para temperaturas superiores a 150 °C e este evidenciava características do tipo Arrhenius, verificando um declive mais acentuado face ao processo β .

A figura III.56 representa curvas normalizadas da parte imaginária da permissividade do PMMA, PEMA e PnBMA em função da frequência, para uma temperatura de referência, $T_g + 10$ °C, para cada polímero.

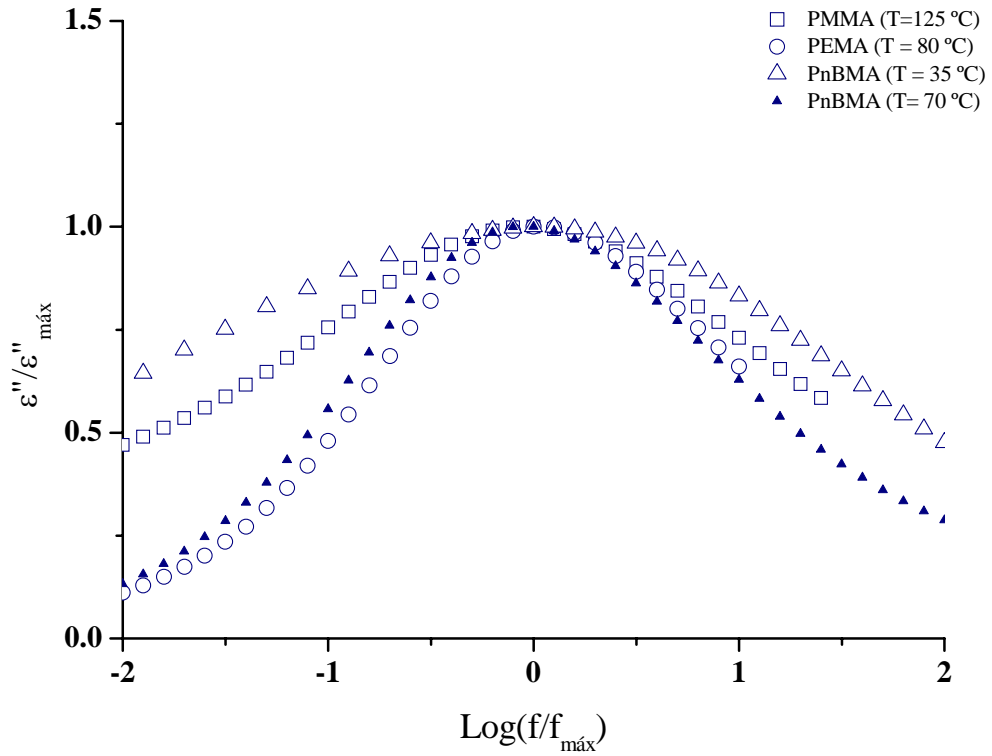


Fig. III.56 – Gráfico que ilustra curvas normalizadas de permissividade, para o PMMA, PEMA e PnBMA, para uma temperatura de referência, $T_g+10^\circ\text{C}$; foi ainda incluída a curva para o PnBMA a 70°C

Na figura III.56 foi incluída a curva normalizada do PnBMA, para $T=70^\circ\text{C}$, região de coalescência, para a qual o parâmetro $\beta_{HN} \neq 1$.

Após analisar a figura, verifica-se que a curva mais larga é a correspondente ao PnBMA devido ao aproximadamente igual peso relativo de cada processo de relaxação individual α e β ($\Delta\epsilon_{\alpha,35^\circ\text{C}} \cong 1.5$ e $\Delta\epsilon_{\beta,35^\circ\text{C}} \cong 0.9$ conforme fig. III.31). Para os outros polímeros, o peso relativo do processo de relaxação β é sempre bastante superior ao do processo α , estreitando o processo global.

No PMMA o processo global não é tão estreito como era de esperar (comparando com o PEMA) uma vez que a relaxação β exige um movimento coordenativo com a cadeia principal, alargando o processo global.

Deve ainda referir-se que quanto maior for a temperatura acima da T_g , mais assimétrica se tornam as curvas de permitividade, conforme se pode confirmar através da observação da representação da curva normalizada da parte imaginária da permitividade, para o PnBMA cerca de 45 °C acima da sua T_g .

3.2.1.1 – Comportamento a baixas frequências e altas temperaturas

A figura III.57 traduz a variação da parte real da permitividade em função da frequência, correspondente à última medida efectuada para os três polímeros em estudo. Fazendo uma breve análise é possível identificar o processo de relaxação MWS para cada polímero e uma subida abrupta do valor da ϵ' para frequências inferiores a esse processo de relaxação devido à presença de condutividade, σ_{dc} atribuída à polarização dos eléctrodos.

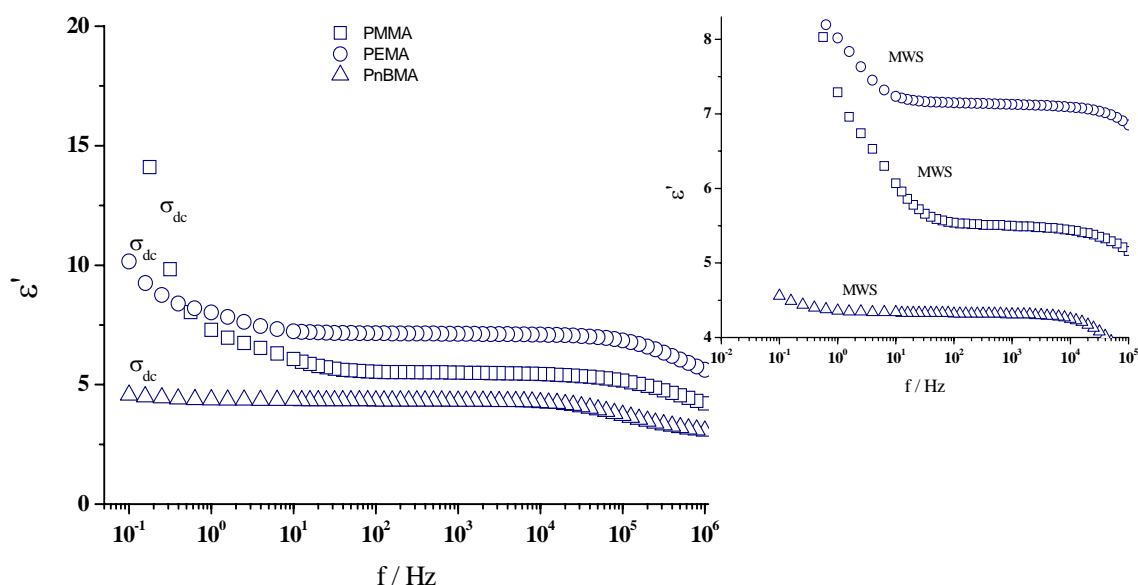


Fig. III.57 – Gráfico que ilustra curvas da parte real da permitividade, para temperatura correspondente à última medida efectuada para o PMMA ($T = 160$ °C), PEMA ($T = 140$ °C) e PnBMA ($T = 100$ °C)

A tabela III.12 caracteriza o efeito MWS presente nos três polímeros em estudo, apresentando valores de E_a e f_0 . Analisando a tabela verifica-se que o efeito MWS é mais pronunciado para o PMMA, seguido do PEMA e PnBMA pois o valor da E_a diminui segundo esta ordem de polímeros. Este facto já era esperado, de acordo com a figura III.57, verifica-se para o

PMMA uma subida mais significativa da ε' em função da frequência, seguido do PEMA e por último o PnBMA que evidencia um efeito MWS mais pequeno.

Tabela III.12 – Caracterização da E_a e f_0 dos processos MWS, com comportamento linear de frequência de relaxação em função do inverso da temperatura, para o PMMA, PEMA e PnBMA

<i>Polímeros</i>	$(E_a \pm \Delta E_a)$ / kcal mol^{-1}	$(f_0 \pm \Delta f_0)$ / Hz
<i>PMMA</i>	51 ± 17	$(2 \pm 40) \times 10^{28}$
<i>PEMA</i>	34 ± 2	$(3 \pm 8) \times 10^{19}$
<i>PnBMA</i>	31^*	$4 \times 10^{18} *$

** - estes resultados não vêm afectados de incerteza devido a terem sido obtidos a partir de uma recta definida apenas por três pontos experimentais*

A polarização MWS está presente em materiais que não são homogéneos, tais como em suspensões, colóides, polímeros contendo diferentes fases (ex.: polímero contendo um cristal líquido na cadeia lateral, cristais líquidos, entre outros materiais) [Schonhals 2003a]. Este fenómeno resulta da formação de camadas electricamente polarizadas junto às interfaces entre as diferentes fases (polarização interfacial). Este armazenamento de carga no interior do material vai originar uma contribuição adicional para a polarização, originando um aumento de ε' , para baixas frequências. A presença deste efeito, nos materiais em estudo, deve-se provavelmente à heterogeneidade da amostra, devido ao modo como foi produzida (prensagem).

A figura III.58 ilustra a presença de um mecanismo MWS uma mistura de E7 sobre hidroxipropilcelulose (HPC+E7) [Viciosa 2002].

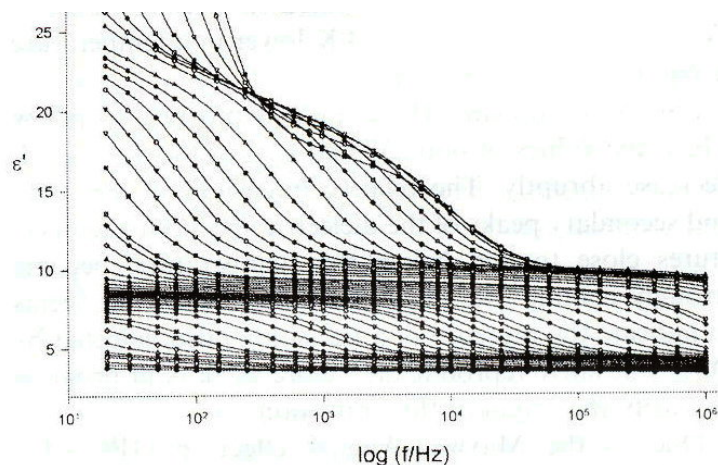


Fig. III.58 – Parte real da permissividade de HPC+E7 em função da frequência, num intervalo de temperaturas entre 213 a 373 K, evidenciando o efeito Maxwell-Wagner [Viciosa 2002]

3.2.2 – TSDC

O gráfico da figura III.59 descreve a variação da intensidade de despolarização em função da temperatura para os três polímeros.

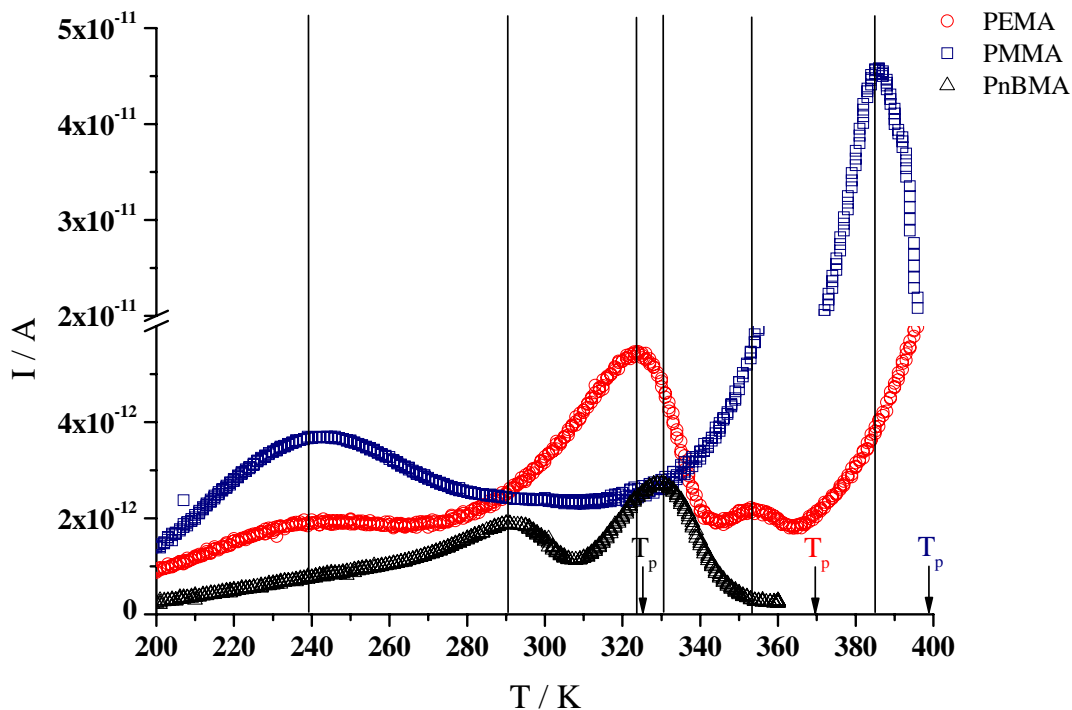


Fig. III.59 – Gráfico dos valores da corrente em função da temperatura, para os três polímeros em estudo: PMMA ($E = 1,0 \times 10^6$ V/m), a $T_p = 399$ K (pontos azuis), PEMA ($E = 1,0 \times 10^6$ V/m), a $T_p = 370$ K (pontos vermelhos) e PnBMA ($E = 3,0 \times 10^6$ V/m), a $T_p = 323$ K (pontos pretos)

Optou-se por representar o PnBMA para o ensaio em que se aplicou um campo eléctrico superior ($E=3.0 \times 10^6$ V/m) porque a T_p utilizada correspondia a 25 K acima de T_g , assim como a utilizada no ensaio do PEMA. Como se verificou que o campo eléctrico não interfere, apenas tem como consequência um pico de despolarização mais intenso o que até é benéfico, em termos de escala, pois o pico correspondente ao PMMA é extremamente intenso.

Assim, de acordo com o gráfico observa-se que os três polímeros apresentam um pico, de mais baixa intensidade para temperaturas próximas dos 240 K, correspondendo ao processo de relaxação subvítreo γ .

O PMMA e PEMA evidenciam outro pico de corrente de despolarização, mais intenso para temperaturas próximas da T_g de cada um, correspondendo a um processo de relaxação vítreo, não se conseguindo distinguir o processo β do α .

O PnBMA apresenta dois picos de intensidades aproximadas, para temperaturas próximas dos 290 K e 330 K, respectivamente. O primeiro corresponde ao processo de relaxação subvítreo β e o segundo corresponde a um processo característico da zona vítrea. O comportamento deste polímero induz a evidência da existência de uma menor cooperatividade, face ao PMMA e PEMA.

O PEMA evidencia um pico de baixa intensidade, para temperaturas próximas dos 360 K indicando possivelmente o processo correspondente à polarização MWS.

Referências

Angell, C. A. (2001). *Journal of Non-Crystalline Solids*. **131**: 13.

Beiner, M., Huth, H. e Schroter, K. (2001). *Journal of Non-Crystalline Solids*. **279**: 126.

Cessorulli, G., Pizzoli, M. (2001). *Polym Bull*. **47**:283.

Correia, N. (2002). Estudos de mobilidade molecular e transições de fase por Correntes de Despolarização Termoestimuladas: Vidros moleculares, Cristais moleculares, Polímeros Líquidos Cristalinos. Dissertação de Doutoramento. Universidade Técnica de Lisboa - Instituto Superior Técnico.

Diaz-Calleja, R., Saiz, E. Riande, E. Gargallo, L. e Radic, D. (1993). *Macromolecules*. **26**: 3795.

Dionísio, M., Alves, N. e Mano, J. (2004). Mobilidade Molecular Em Polímeros. Em: Melo, J., Moreno, M., Burrows H. e Gil, M. (eds), *Química de Polímeros*. Imprensa da Universidade. Coimbra.

Dionísio, M., Ramos, J. e Williams, G. (1994). *POLYMER*. **35**: 1705.

Dobrushowska, E., Okrasa, L., Glowacki, I., Ulanski, J. e Boiteaux, G. (2004). *Polymer*. **45**: 6027.

Domínguez-Espinoza, G., Sanchis, M., Díaz-Calleja, R., Paguey, L. e Radic, D. (2005). *Polymer*. **46**: 8028.

Einfeldt, D., MaiBainer, A. e Kwasniewski, A. (2001). *Prog. Polym.Sci.*. **26**: 1419.

Ferry, J. (1980). *Viscoelastic properties of polymers*. Willey. New York.

Floudas, G., Placke, P., Stepanek, P., Brown, W., Fytas, G. e Ngai, K. (1995). *Macromolecules*. **28**: 6799.

Garwe, F., Schonhals, A., Lockwenz, H., Beiner, M., Schroter, K. e Donth, E. (1996). *Macromolecules*. **29**: 247.

McCrum, N., Read, B. e Williams, G. (1967). *Anelastic and Dielectric Effects in Polimeric Solids*. John Wiley & Sons Ltd. London.

Ngai, K. L., Rendell, R. W. e Plazek, D. J. (1991). *J. Chem. Phys.* **94**: 3018.

Schmidt-Rohr, K., Kulik, AS., Beckman HW., Ohlemacher A., Pawelzik, U., Boeffel, C. e Spiess, HW. (1994). *Macromolecules*. **27**: 4733.

Schonhals, A. (2003). Molecular Dynamics in Polymer Model Systems. Em: Kremer, F. e Schonhals, A. (eds), *Broadband Dielectric Spectroscopy Of Polimeric Materials*. Springer. Germany.

Schonhals, A. e Kremer, F. (2003a). Analysis of Dielectric Spectra. Em: Kremer, F. e Schonhals, A. (eds), *Broadband Dielectric Spectroscopy Of Polimeric Materials*. Springer. Germany.

Sy, J. e Mijovic, J. (2000). *Macromolecules*. **33**: 933.

Viciosa, M. T. e Dionísio, M. (2004). *Journal of Non-Crystalline Solids*. **341**: 60.

Viciosa, M. T., Nunes, A., Almeida, P., Godinho, M. e Dionísio, M. (2002). *Liquid Crystals*. **29**: 429.

Capítulo IV

4.1 – Conclusões

Após ter-se realizado uma análise detalhada de todos os resultados obtidos pode concluir-se que o principal objectivo proposto foi alcançado. Assim, conseguiu-se caracterizar, por vezes com muita dificuldade, os parâmetros da transição vítrea para polímeros com diferentes tamanhos de cadeias laterais. Obtiveram-se resultados concordantes, aplicando os dois métodos, Método 1 e Método 2, na análise dos dados experimentais. No entanto, deve salientar-se que, apesar da melhor identificação dos processos de relaxação e rapidez com que se efectua o estudo de materiais que evidenciem dependência linear das frequências de relaxação com o inverso da temperatura, utilizando o Método 2, este não dispensa o Método 1, complementando-se um ao outro.

Pode inferir-se que, devido ao aumento do tamanho do grupo *n*-alquila presente na cadeia lateral, os movimentos de cooperatividade presentes entre cadeias poliméricas associados à transição vítrea e o correspondente fenómeno de relaxação dieléctrica ocorrem para uma menor temperatura, evidenciando o efeito de plastificação tão relatado na literatura [Dionísio 1999, Garwe 1996].

As temperaturas de transição vítrea obtidas, pela utilização da técnica de DSC foram de 114.6 °C para o PMMA, de 71.5 °C para o PEMA e de 24.5 °C para o PnBMA.

O processo beta, se for um processo activado termicamente, possui energias de activação compreendidas entre os 5 e 15 kcal.mol⁻¹ e valores de f_0 na ordem dos 10¹² – 10¹³ Hz. O valor da energia de activação representa a barreira de potencial que separa os dois estados de equilíbrio possíveis [Dionísio 2004]. Estes estão associados a mobilidade individualizada, para os quais, segundo Eyring, a entropia de activação tem um valor próximo de zero. No entanto, se se obtiverem valores de f_0 superiores a 10¹⁶ Hz, revelam a existência de uma entropia de activação positiva, estando associados a uma dinâmica mais complexa, podendo chegar a evidenciar uma E_a entre os 40 a 50 kcal.mol⁻¹.

De acordo com os resultados evidenciados nas tabelas III.9 e III.10, o processo γ e o processo β (zona das baixas temperaturas) são processos termicamente activados, pois o

valor de f_0 é inferior (processo γ) ou próximo (processo β) de 10^{16} Hz. Relativamente à E_a , para os referidos processos presentes nos polímeros em estudo, ronda 9 kcal.mol⁻¹ para o processo γ e 20 kcal.mol⁻¹ para o processo β presente no PMMA e PEMA, evidenciando um valor superior, próximo de 27 kcal.mol⁻¹ para o PnBMA.

Relativamente ao processo α , este apresenta um comportamento não linear da dependência dos tempos de relaxação em função do inverso da temperatura, obedecendo à equação VFTH. A energia de activação deste processo é superior aos 100 kcal.mol⁻¹, sendo maior para o PMMA (148 kcal.mol⁻¹), seguido do PEMA (116 kcal.mol⁻¹) e do PnBMA (103 kcal.mol⁻¹). Quanto à atribuição do polímero mais frágil, verifica-se através dos valores de m , que o PMMA é o mais frágil, pois é o que apresenta para este parâmetro um valor superior, seguido do PEMA e PnBMA.

Tal como Sy *et al* [Sy 2000], foi verificado que a intensidade da relaxação β aumenta com a temperatura. Este processo, associa-se ao processo α , originando o processo $\alpha\beta$ que é o tipo de relaxação presente para temperaturas ligeiramente superiores a T_g . Não é muito frequente observar o processo α independentemente, pois para temperaturas elevadas e baixas frequências está presente a condutividade, tomando valores muito elevados, mascarando esse processo de relaxação.

Seguidamente apresenta-se uma tabela de síntese em que se comparam os valores obtidos para cada polímero segundo o método 1 e os presentes nas referências bibliográficas.

Tabela IV.1 – Comparação dos resultados obtidos para o método 1 e os referidos na literatura

							Método 1				
Polímero	T _g / °C	Energia de Ativação / kcal.mol ⁻¹				Referências bibliográficas	T _g / °C	Energia de Ativação / kcal.mol ⁻¹			
		Processo γ	Processo β	Processo α	Processo αβ			Processo γ	Processo β	Processo α	Processo αβ
PMMA	114		20.2	26	26	[Dionísio 1994]	114.6	9.2	19.5	147.6	28.1*
	105		19			[Sy 2000]					
		9.6				[Cessorulli 2001]					
		8.2				[Dobrucowska 2004]			28		
			18.9			[Beiner 2001]					
			21			[Floudas 1995]					
	105		21	110		[Mikhailov 1964]					
PEMA	65		92	21		[Mikhailov 1964]	71.4	8.3	19.9	116.5	118.5
	65		50	18.5		[Ishida 1961]					
	74		15.5	30.5 (zona bifur- cação)	26.1	[Garve 1996]			27.1		
			17.5			[Beiner 2001]					
			24			[Floudas 1995]					
PnBMA		10	17			[Menisseg 2005]	24.5	8.4	27	103.4*	86.6
	27		29.4		29.4	[Dionísio 1994]					
	24		26.8	26.8	26.8	[Garve 1996]					
			20			[Beiner 2001]					
			28			[Floudas 1995]					

* - valor obtido somente através de 3 pontos experimentais

Comparando com os resultados da literatura, verifica-se que o processo de relaxação β é concordante com os valores referenciados, para os polímeros considerados. Relativamente aos processos de relaxação α e $\alpha\beta$, estes não são muito concordantes com o evidenciado na literatura, à excepção do PMMA, em que os referidos processos apresentam um valor semelhante ao publicado.

No que respeita à atribuição dos processos de relaxação, verifica-se que o processo γ , está associados a movimentos localizados e muito restritos, tendo uma energia de activação relativamente baixa, de 10 kcal.mol⁻¹, mantendo este valor para esta classe dos poli(metacrilatos de n-alquilo). Este processo não depende do comprimento da cadeia lateral, senão não se teria obtido os valores concordantes para os três polímeros, estando associado a

movimentos rotacionais dentro do grupo dipolar [R], independente do grupo O-C=O presente na cadeia lateral.

Relativamente ao processo β , de acordo com o referido no capítulo III, este processo está relacionado com movimentos localizados, nomeadamente movimentos de torção no grupo éster existente na cadeia lateral.

No arrefecimento, e quando se aproxima de T_g , a viscosidade diverge e as cadeias dos polímeros perdem completamente a mobilidade ao nível macroscópico, originando uma dinâmica cooperativa marcada pela presença de processo de relaxação α .

A figura IV.1 evidencia a atribuição dos processos de relaxação dieléctrica, nomeadamente para o PMMA, mas podendo ser extrapolada para o PEMA e PnBMA.

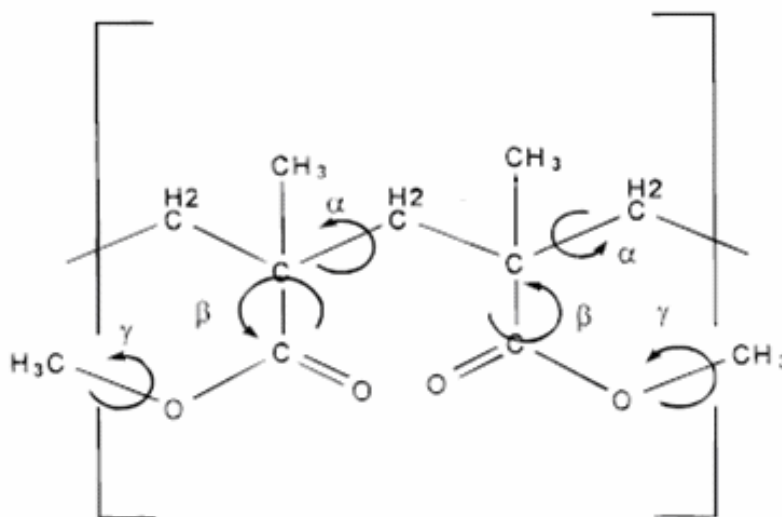


Fig. IV.1 – Atribuição dos processos de relaxação dieléctrica, adaptado de Atvars et al [Atvars 1999]

Relativamente à técnica TSDC, os resultados estão de acordo com os esperados, após analisar os dados experimentais utilizando a técnica de DRS. A energia de activação correspondente a cada pico de corrente de despolarização, pode ser determinada através da expressão (46) [Dias 1999]:

$$\frac{\Delta S^*}{k_B} + \ln \left(\frac{k_B}{h \cdot \frac{v_a}{T_m^2}} \right) = \frac{\Delta H^*}{k_B \cdot T_m} + \ln \left(1 + \frac{\Delta H^*}{k_B \cdot T_m} \right) \quad (46)$$

em que, v_a corresponde à velocidade de aquecimento, T_m equivale à temperatura do pico de intensidade da corrente de despolarização, k_B é a constante de Boltzman, ΔS^* e ΔH^* correspondem à entropia e à entalpia de activação, do sistema.

Referências

- Beiner, M., Kahle, S., Hempel, E., Schroter, K. e Donth, E. (1998). *Macromolecules*. **31**: 8973.
- Beiner, M., Huth, H. e Schroter, K. (2001). *Journal of Non-Crystalline Solids*. **279**: 126.
- Broucker, L. e Offergeld, G. (1958). *J. Polymer Sci.***30**: 105.
- Cessorulli, G., Pizzoli, M. (2001). *Polym Bull*. **47**: 283.
- Dias, C. e Marat-Mendes, J. (1991). Proceedings of 10th International Symposium on Electrets. Greece.
- Dionísio, M., Ramos, J. e Williams, G. (1994). *Polymer International*. **32**: 145.
- Dobrushowska, E., Okrasa, L., Glowacki, I., Ulanski, J. e Boiteaux, G. (2004). *Polymer*. **45**: 6027.
- Floudas, G., Placke, P., Stepanek, P., Brown, W., Fytas, G. e Ngai, K. (1995). *Macromolecules*. **28**: 6799.
- Garwe, F., Schonhals, A. (1996). *Macromolecules*. **29**: 247.
- Ishida, Y., Amano, O. e Takayanagi, M.(1961). *Kolloid Z.* **176**: 62.
- McCrum, N., Read, B. e Williams, G. (1967). *Anelastic and Dielectric Effects in Polimeric Solids*. John Wiley & Sons Ltd. London.
- Meniszez, C., Sixou, B., David, L. e Vigier, G. (2005). *Journal of Non-Crystalline Solids*. **351**: 595.

Mikhailov, G. e Borisova, T.(1964). *Polymer Science*. **6**: 1971 e 1979.

Schonhals, A. (2003). Molecular Dynamics in Polymer Model Systems. Em: Kremer, F. e Schonhals, A. (eds), *Broadband Dielectric Spectroscopy Of Polimeric Materials*. Springer. Germany.

Sy, J. e Mijovic, J. (2000). *Macromolecules*.**33**: 933.